

# РОЗДІЛ I

## Аналітична хімія

УДК 543.053

**В. І. Ткач** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;  
**О. В. Болотін** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;  
**М. О. Мироняк** – асистент кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;  
**В. В. Нечипорук** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

### Застосування математичних методів нелінійної динаміки при розробці методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин.

#### 1. Оптимізація умов амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) в промисловій продукції

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії  
ДВНЗ УДХТУ*

З використанням методів математичного моделювання проведено дослідження кінетики та механізму основних електроаналітичних процесів на прикладі амперометричного визначення органічних катіонів різних солей полігексаметиленгуанідину та продукту їхньої деструкції – гексаметилендіаміну. Запропоновано узагальнену математичну модель динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на системі звичайних диференціальних рівнянь з  $n$ -компонентами. На підставі аналітичних та чисельних досліджень математичної моделі було сплановано нові лабораторні експерименти з визначення оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранту ( $t_{opt.}$ ) та розроблено методику амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину в промисловій продукції.

**Ключові слова:** полігексаметиленгуанідін (ПГМГ), амперометричне титрування, гетерополіаніон, структура Кеггіна, нелінійна математична модель, якісна теорія диференціальних рівнянь, оптимізація.

**Ткач В. І., Болотин А. В., Мироняк М. О., Нечипорук В. В. Применение математических методов нелинейной динамики при разработке методик количественного определения азотсодержащих органических веществ. 1. Оптимизация условий амперометрического определения солей полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) в промышленной продукции.** С использованием методов математического моделирования проведено исследование кинетики и механизма основных электроаналитических процессов на примере амперометрического определения органических катионов различных солей полигексаметиленгуанидина и продукта их деструкции – гексаметилендиамина. Предложена обобщенная математическая модель динамики электроаналитических процессов, базирующаяся на системе обыкновенных дифференциальных уравнений с  $n$ -компонентами. На основе аналитических и численных исследований математической модели были спланированы новые лабораторные эксперименты по определению оптимального времени фиксации предельного тока после добавления титранта ( $t_{opt.}$ ) и разработана методика амперометрического определения солей полигексаметиленгуанидина в промышленной продукции.

**Ключевые слова:** полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), амперометрическое титрование, гетерополианион, структура Кеггина, нелинейная математическая модель, качественная теория дифференциальных уравнений, оптимизация.

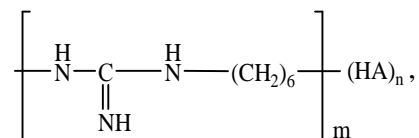
© Ткач В. І., Болотін О. В., Мироняк М. О., Нечипорук В. В., 2011

**Tkach V. I., Bolotin A. V., Mironiak M. A., Nechyporuk V. V. Application Mathematic Methods of Nonlinear Dynamic by Development of Methodic Qualitative Determination of Nitrogen-Containing Organic Compounds. 1. Optimization of Terms of Amperometric Determination of Salts of Polyhexamethylenguanidine (PGMG) in Industrial Products.** With the use of methods of mathematical design research of kinetics of mechanism of basic electro-analytical processes which flow during amperometric determination of organic cations of different salts of polyhexamethylenguanidine. For the theoretical analysis of temporal conduct of analytical signal depending on the parameters of the electrochemical system and determination of basic factors of influence on an analytical effect generalization of kinetic model of electro-analytical processes, which was examined in our previous works, is conducted, in the case of  $n$ -intermediate products. On the basis of analytical and numeral researches of mathematical model laboratory experiments were planned on determination of optimum time of fixing of maximum current after addition of titrant ( $t_{opt.}$ ) and the method of amperometric determination of salts of polyhexamethylenguanidine is developed.

**Key words:** polyhexamethylenguanidine, amperometric titration, heteropolianion, Keggin's structure, nonlinear mathematic model, qualitative theor of differential equation, optimization.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Солі алкіленгуанідинів, що містять в одному з атомів Нітрогену великий вуглецевий радикал ( $C_{8-18}$ ), застосовують як ефективні фунгіциди та антимікробні препарати. Високу біоцидну активність гуанідіновим сполукам надає катіон гуанідію, що забезпечує електричну взаємодію з мікробною клітиною. На відміну від четвертинних амонієвих сполук, де позитивний заряд локалізований в одному атомі Нітрогену, у катіоні гуанідію заряд розподілений між трьома атомами Нітрогену. Така будова реакційного центра забезпечує потрібний баланс між ефективністю біоцидного препарату антисептика щодо мікроорганізмів та токсичністю щодо теплокровних тварин та людини.

Солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) є високомолекулярними похідними азотистої основи – гуанідіну із загальною формулою



де відношення  $m/n = 1-2$ ,  $m = 10-100$  мономерних одиниць з  $M. m. = 142$ .

Гуанідін є малостабільною однокислотною основою, однак при його протонуванні утворюється катіон гуанідію, в якому позитивний заряд рівномірно розподілений поміж трьома атомами Нітрогену, тому солі гуанідіну є стійкими.

Солі полігексаметиленгуанідину широко використовуються як ефективні фунгіциди та антимікробні препарати в різних галузях промисловості: підготовка питної води, очищення стічних промислових вод, захист нафтопродуктів від бактеріальної контамінації, як дезінфікуючий медичний засіб для зовнішнього застосування.

Існуючі методи кількісного визначення солей полігексаметиленгуанідіну в більшості відрізняються складністю виконання та багатостадійністю. У порівнянні з ними електрохімічні методи аналізу [4] (зокрема, амперометричне титрування та пряма потенціометрія) відрізняються простотою, експресністю, не потребують використання коштовного обладнання та токсичних реагентів і при цьому володіють достатніми аналітичними та метрологічними характеристиками.

**Необхідний формалізм.** Для вирішення задачі оптимізації амперометричного визначення азотвмісних органічних речовин було розглянуто узагальнений модельний механізм кінетики електроаналітичних процесів у вигляді послідовних реакцій першого порядку. Модельна система з  $n$  поверхневими концентраціями  $x_1, x_2, \dots, x_n$  для випадку, коли кінцевий продукт у послідовності електроаналітичних процесів інгібує перший, описується наступною системою диференціальних рівнянь у безрозмірній формі:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = f(x_n) - k_1 x_1; \\ \frac{dx_r}{dt} = x_{r-1} - k_r x_r, \quad r = 2, \dots, n. \end{array} \right\} \quad (1)$$

де  $k$  – позитивні константи, які являють собою комбінацію кінетичних констант;  $f(x_n)$  – функція інгібування аналітичного процесу кінцевим продуктом завдяки негативному зворотному зв'язку, що

відповідає члену  $(1 - x_n^m)^{-1}$ ;  $m$  – кількість молекул кінцевого продукту, необхідних для заповнення поверхні мікроелектрода. Детальний алгоритм отримання рівнянь такого типу та перетворення їх до безрозмірних змінних, в яких вони записані, міститься в роботі [1].

Ця узагальнена математична модель, на наш погляд, поєднує в собі багато цінних інформативних якостей. Найважливішою є взаємозв'язок динамічної поведінки системи, яку аналізуємо, з кінетикою та механізмом електроаналітичних процесів. Тому вона може бути математичним образом багатьох реальних електроаналітичних систем, в яких виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу пов'язано не тільки з гідродинамічними факторами, а й з особливостями адсорбції та кінетики на поверхні мікроелектрода.

Подальше узагальнення математичної моделі (1) на випадок проміжних електроаналітичних реакцій вищого порядку приводить до системи диференціальних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= f(x_n; x_1); \\ \frac{dx_r}{d\tau} &= f_r(x_{r-1}; x_r), \quad 2 \leq r \leq n \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Цей клас є загальною системою рівнянь динаміки електроаналітичних процесів, що базується на негативному зворотному зв'язку, якщо швидкості реакцій  $i = 1, 2, \dots, n$ , задовольняють критерії, які наведені нижче.

Використовуючи математичні методи лінійного аналізу стійкості і теорії біфуркації, можна показати, що існує неперіодичне рішення системи (2) в обмеженій області  $D$ , якщо виконуються наступні умови:

$$(I) \quad \frac{\partial f_r}{\partial x_r} < 0, \quad \frac{\partial f_r}{\partial x_{r-1}} > 0, \quad 2 \leq r \leq n;$$

$$(II) \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_n} < 0;$$

$$(III) \quad f_r(0; 0) \geq 0, \quad r = 1, 2, n, \\ f_1(x_n; 0) > 0 \quad \text{для } x_n \geq 0;$$

(IV) Система (2) має в  $D$  єдиний стаціонарний стан  $\bar{x}^* = (x_1^*, \dots, x_n^*)$ , такий, що  $f_1(x_n, x_1) < 0$ , якщо  $x_n > x_n^*$  і  $x_1 > x_1^*$ , але  $f_1(x_n, x_1) > 0$ , якщо  $x_n < x_n^*$  і  $x_1 < x_1^*$ .

$$(V) \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \text{ для } \bar{x} \text{ в } D \text{ обмежена згори};$$

(VI) Матриця Якобі

$$J = \frac{\partial(f_1, \dots, f_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \Big|_{\bar{x}=\bar{x}^*} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \Big|_{\bar{x}=\bar{x}^*}$$

не має кратних власних значень, й існує принаймні одне власне значення з позитивною дійсною частиною.

Для теоретичного вивчення впливу різноманітних факторів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу при амперометричному визначенні нітрогенвмісних органічних речовин, плануванні нових лабораторних експериментів із визначення оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранту ( $t_{opt.}$ ) та розробці методик кількісного визначення конкретної речовини, необхідно виконати аналітичні та чисельні дослідження математичної моделі (1) або (2) для конкретного вигляду нелінійних функцій, які враховують особливості динаміки електроаналітичних процесів.

Для отримання практичних рекомендацій амперметричного визначення ПГМГ розглянемо важливий частинний випадок системи диференціальних рівнянь (1) для трьох проміжних продуктів. Тоді, при деякому виборі одиниць виміру поверхневих концентрацій реагуючих речовин  $x_1, x_2, \dots, x_n$  і часу  $t$ , можна отримати такі диференціальні рівняння нелінійної електрохімічної кінетики [1]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dJ_1}{dt} &= \frac{1}{1+J_3} - aJ_1; \\ \frac{dJ_2}{dt} &= J_1 - bJ_2; \\ \frac{dJ_3}{dt} &= J_2 - gJ_3. \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

де  $J_1, J_2, J_3$  – безрозмірні поверхневі концентрації реагуючих речовин;  $t$  – безрозмірний час;  $a, b, g$  – позитивні сталі, які являють собою комбінацію кінетичних констант.

Виходячи з логічної схеми, яка прийнята в роботах [1; 2], проведемо лінійний аналіз стійкості системи диференціальних рівнянь (3), оскільки він дозволяє отримати достатньо переконливі докази за або проти існування динамічної нестійкості аналітичного сигналу.

Для цього запишемо систему (3) у векторному вигляді:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; \mathbf{a}; \mathbf{b}; \mathbf{g}), \\ \mathbf{r} &= \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1+J_3} - aJ_1 \\ J_1 - bJ_2 \\ J_2 - gJ_3 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для існування коливального розв'язку система (4) повинна мати мінімум один нестійкий стаціонарний стан  $\mathbf{r}_0^1$ , що лежить у позитивному квадранті простору  $(J_1, J_2, J_3)$ ; зазвичай його називають позитивним стаціонарним станом. Такий стаціонарний стан оточено граничним циклом. Стаціонарний стан (4) отримується як розв'язання:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}; \mathbf{a}; \mathbf{b}; \mathbf{g}) = 0,$$

і єдиний позитивний розв'язок  $\mathbf{r}_0^1$  – це  $\mathbf{r}_0^1 = (J_1^0; J_2^0; J_3^0)$ , де  $J_1^0 = bJ_2^0$ ,  $J_2^0 = gJ_3^0$ ,

$$J_{3(0)}^2 + J_3^0 - \frac{1}{abg} = 0 \Rightarrow J_3^0 = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 + \frac{4}{abg} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] > 0. \quad (5)$$

Для дослідження лінійної стійкості дуже зручно перенести початок координат у просторі поверхневих концентрацій в  $\mathbf{r}_0^1$  за допомогою заміни:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad X = J_1 - J_1^0, \quad Y = J_2 - J_2^0, \quad Z = J_3 - J_3^0.$$

Підставляючи в (4) і залишаючи лише лінійні члени біля  $\dot{\mathbf{R}} = 0$ , отримуємо:

$$\dot{\mathbf{R}}' = M\dot{\mathbf{R}}, \quad M = \begin{pmatrix} -a & 0 & -\frac{1}{(1+J_3^0)^2} \\ 1 & -b & 0 \\ 0 & 1 & -g \end{pmatrix}.$$

Власні значення матриці  $M$  задовольняють рівняння:

$$|M - I\lambda| = 0 \Rightarrow \lambda^3 + (a + b + g)\lambda^2 + (ab + bg + ga)\lambda + abg + \frac{1}{(1+J_3^0)^2} = 0, \quad (6)$$

яке має три розв'язки:  $I_1, I_2, I_3$ . Оскільки всі коефіцієнти в рівнянні (6) позитивні, то дійсних позитивних значень бути не може. Щоб  $\dot{\mathbf{R}} = 0$  було нестійким у лінійному наближенні, одне із значень  $I_1, I_2, I_3$  повинно мати позитивну дійсну частину, тобто потрібно, щоб порушувалася одна із наступних необхідних і достатніх умов Рауса-Гурвіца [3] для негативних дійсних частин у всіх коренів  $I_i$ :

$$\left. \begin{aligned} a + b + g > 0; \quad abg + \frac{1}{(1+J_3^0)^2} > 0, \\ (a + b + g)(ab + bg + ga) - abg - \frac{1}{(1+J_3^0)^2} > 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Оскільки  $a, b, g$  і  $J_3^0$  позитивні, єдина можливість – це порушення останньої нерівності (7). За допомогою рівняння (5) для  $J_3^0$  ця нерівність спрощується та зводиться до ствердження

$$a^2(b + g) + b^2(a + g) + g^2(a + b) + abg(1 + abgJ_3^0) > 0,$$

яке виконується завжди. Таким чином,  $\dot{\mathbf{R}} = 0$ , або  $\dot{F} = r_0$  – стійкий стаціонарний стан, тобто, у модельній системі (3), (4) не може бути періодичних розв'язків типу граничного циклу.

Аналітично дослідити систему (3) або (4) дуже складно, якщо взагалі можливо. Тому, після отримання уявлення про характер стаціонарних станів системи диференціальних рівнянь та залежності їх типу від параметрів  $a, b, g$ , проводився чисельний аналіз поведінки електроаналітичної системи на моделі вигляду (3) у часі при різних початкових умовах.

При цьому оптимальний часовий інтервал фіксації граничного струму після додавання титранта ( $t_{opt.}$ ) для низки значень параметрів  $a, b, g$  було встановлено шляхом дослідження поведінки модельної системи електроаналітичних реакцій в динамічному просторі «поверхневі концентрації проміжних продуктів» – «час» за допомогою розрахункового експерименту. В першому наближенні ми припустили, що  $t_{opt.}$  за порядком величини повинно співпадати з часом встановлення стаціонарних значень поверхневої концентрації проміжного продукту.

Як приклад, на рисунку 1 показано чисельне рішення задачі Коші для системи (2) у випадку, який найбільш часто трапляється у гетерогенній кінетиці [2]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dJ_1}{dt} &= \frac{1}{1 + aJ_n} - J_1; \\ \frac{dJ_2}{dt} &= J_1 - J_2; \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dJ_n}{dt} &= J_{n-1} - \frac{bJ_n}{g + J_n}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

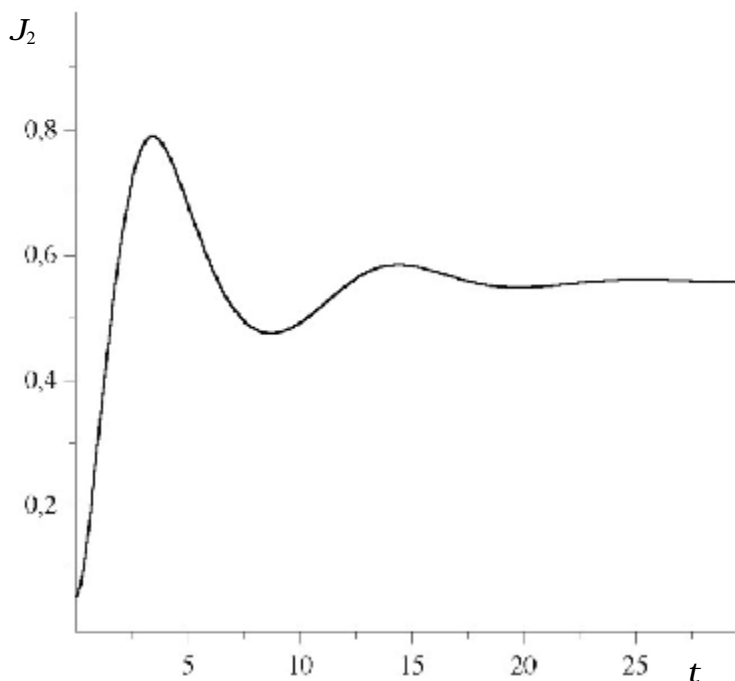
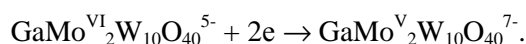
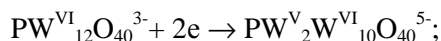
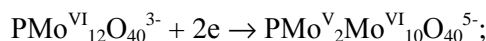


Рис. 1. Приклад чисельного визначення  $t_{opt}$ . Початкові умови та значення параметрів  $a, b, g$  вибрані на підставі результатів лінійного аналізу стійкості системи ЗДУ (4)

Результати обчислювальних експериментів показали, що значення  $t_{opt}$  складає 25–30 с та істотно зростає при збільшенні кількості проміжних стадій  $n$  на одиницю.

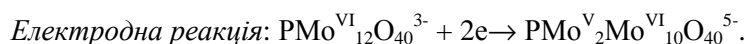
З літературних даних відомо, що при катодній поляризації в інтервалі від +0,5 В до –0,5 В катіони досліджуваних сполук не є електроактивними, в той час як гетерополіаніони структури Кегіна на фоні 0,1 М розчину натрію сульфату дають чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену при  $E = +0,1...+0,4$  В та двох атомів вольфраму при  $E = -0,1...0$  В:



Амперометричне титрування базується на реакціях взаємодії між органічним катіоном досліджуваної речовини і ГПА з утворенням малорозчинних сполук із асоціативним характером зв'язку та фіксації точки еквівалентності за струмом електровідновлення двох атомів металу. Як індикаторні електроди використовують графітовий електрод, що обертається, або платиновий мікроелектрод.

Отримані теоретичні й експериментальні результати дали змогу розробити методику амперометричного визначення фосфату ПГМГ у промисловій продукції.

**Методика амперометричного визначення фосфату ПГМГ:** точну наважку в межах 5–8 мг субстанції фосфату ПГМГ кількісно переносять в мірну колбу на 25 мл, після повного розчинення солі додають по краплі розчин NaOH до рН = 9,0 та доводять до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний – торцевий графітовий електрод; електрод порівняння – насичений каломельний), накладають напругу + 0,1 В і через 2 хв фіксують величину «нульового» струму. Досліджуваний розчин титрують  $1,0 \cdot 10^{-3}$  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 (рис. 2).



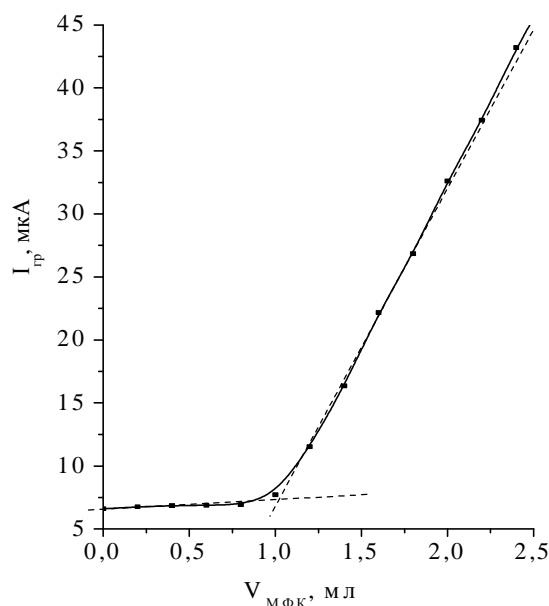


Рис. 2. Крива амперометричного титрування фосфату ПГМГ із МФК (рН = 9,0,  $C_{\text{МФК}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t_{\text{нав.}} = 0,0792$  с)

Вміст фосфату полігексаметиленгуанідину розраховують за формулою:

$$m = \frac{C \left( \frac{1}{z} \text{ГПК} \right) \cdot V_{\text{ГПК}} \cdot M \left( \frac{1}{z} \text{ПГМГ} \right)}{1000},$$

де  $C$  ( $1/z$  ГПК) – концентрація моль-еквівалентів молібдофосфатної кислоти, моль/л;

$V_{\text{ГПК}}$  – об'єм титранту, який витрачений на титрування, мл;

$M$  ( $1/z$  ПГМГ) – еквівалентна молярна маса досліджуваного зразка фосфату полігексаметиленгуанідину.

Результати визначення фосфату ПГМГ у субстанції методом амперометричного титрування при рН = 9,0 наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

**Результати амперометричного визначення фосфату ПГМГ в субстанції при рН = 9,0 ( $n = 7$ ,  $P = 0,95$ )**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг/%	Знайдено фосфату ПГМГ, ( $x \pm d$ ) мг/%	Sr
Субстанція фосфату ПГМГ	7,30	$7,32 \pm 0,07$	0,02

Правильність результатів амперометричного визначення фосфату ПГМГ у субстанції оцінюють за допомогою методу додатків (табл. 2). До аліквоти 25 мл досліджуваного розчину фосфату ПГМГ додають 1 мл та 2 мл стандартного розчину фосфату ПГМГ з концентрацією 1 мг/мл та проводять амперометричне титрування.

Таблиця 2

**Перевірка правильності результатів амперометричного визначення фосфату ПГМГ при рН = 9,0 методом додатків ( $n = 7$ ,  $P = 0,95$ )**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг	Додаток, мг	Знайдено фосфату ПГМГ, ( $x \pm d$ ) мг/%	Sr
Субстанція фосфату ПГМГ	7,30	1,00	$8,41 \pm 0,09$	0,03
		2,00	$9,40 \pm 0,11$	0,02

Отримані дані (табл. 2) підтверджують правильність результатів визначення фосфату ПГМГ у субстанції амперометричним методом та відсутність систематичної помилки.

Аналогічним чином було проведено амперометричне визначення хлориду та глюконату ПГМГ. Отримані дані наведено в таблицях 3–6.

Таблиця 3

**Результати амперометричного визначення хлориду ПГМГ в субстанції при рН = 5,0 (n = 7, P = 0,95)**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг/%	Знайдено хлориду ПГМГ, (x ± d) мг/%	Sr
Субстанція хлориду ПГМГ	8,05	8,02 ± 0,09	0,02

Правильність результатів амперометричного визначення хлориду ПГМГ у субстанції оцінюють за допомогою методу додатків (табл. 4). До аліквоти 25 мл досліджуваного розчину хлориду ПГМГ додають 1 мл та 2 мл стандартного розчину хлориду ПГМГ з концентрацією 1 мг/мл та проводять амперометричне титрування.

Таблиця 4

**Перевірка правильності результатів амперометричного визначення хлориду ПГМГ при рН = 5,0 методом додатків (n = 7, P = 0,95)**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг	Додаток, мг	Знайдено хлориду ПГМГ, (x ± d) мг/%	Sr
Субстанція хлориду ПГМГ	8,05	1,00	9,08 ± 0,07	0,03
		2,00	10,03 ± 0,11	0,03

Таблиця 5

**Результати амперометричного визначення глюконату ПГМГ в субстанції при рН = 5,0 (n = 7, P = 0,95)**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг/%	Знайдено глюконату ПГМГ, (x ± d) мг/%	Sr
Субстанція глюконату ПГМГ	2,90	2,87 ± 0,03	0,01

Правильність результатів амперометричного визначення глюконату ПГМГ у субстанції оцінюють за допомогою методу додатків (табл. 6). До аліквоти 25 мл досліджуваного розчину глюконату ПГМГ додають 1 мл та 2 мл стандартного розчину глюконату ПГМГ з концентрацією 1 мг/мл та проводять амперометричне титрування.

Таблиця 6

**Перевірка правильності результатів амперометричного визначення глюконату ПГМГ при рН = 5,0 методом додатків (n = 7, P = 0,95)**

Досліджуваний зразок	Вміст ПГМГ в аліквоті, мг	Додаток, мг	Знайдено глюконату ПГМГ, (x ± d) мг/%	Sr
Субстанція глюконату ПГМГ	2,90	1,00	3,88 ± 0,04	0,01
		2,00	94,87 ± 0,05	0,01

Розроблені методики амперометричного титрування органічного катіону полігексаметиленгуанідину за допомогою гетерополіаніонів структури Кегіна дозволили визначити значення умовних добуток розчинності отриманих асоціатів. Значення умовних добуток розчинності асоціатів залежать від співвідношення ОК : ГПА, що визначається зарядом ГПА та центрального атома-комплексотворювача (табл. 7).

Таблиця 7

**Значення умовних ДР асоціатів солей полігексаметиленгуанідину з ГПА структури Кегіна (n = 7, P = 0,95)**

Асоціат	Добуток розчинності
(ПГМГ) <sub>3</sub> (PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )	(1,25 ± 0,12) · 10 <sup>-25</sup>
(ПГМГ) <sub>3</sub> (PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )	(2,34 ± 0,13) · 10 <sup>-26</sup>
(ПГМГ) <sub>5</sub> (GaMo <sub>2</sub> W <sub>10</sub> O <sub>40</sub> )	(5,42 ± 0,17) · 10 <sup>-33</sup>



Оскільки значення умовних ДР отриманих малорозчинних асоціатів досить низькі, вони задовольняють одну з основних вимог до ЕАР – мала розчинність у воді. Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани в ІСЕ, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення тривалості часу «життя» мембрани ІСЕ, оскільки досліджувана речовина через свою низьку розчинність у воді важче вимивається із фази мембрани.

**Висновки.** Таким чином, теоретичні дослідження електроаналітичних процесів, які перебігають на поверхні мікроелектроду при амперометричному титруванні органічних катіонів методами якісної теорії диференціальних рівнянь, дозволили перейти від розрізнених емпіричних досліджень різноманітних аналітичних об'єктів до створення проблемно-орієнтованих математичних моделей для теоретичного дослідження динамічної поведінки аналітичного сигналу і цілеспрямовано планувати нові лабораторні дослідження на основі результатів обчислювального експерименту. Запропоновано узагальнений модельний механізм кінетики електроаналітичних процесів, який враховує наявність негативного зворотного зв'язку та описується системою звичайних нелінійних диференціальних рівнянь з  $n$ -компонентами. З використанням математичних методів якісної теорії диференціальних рівнянь сформульовано вимоги до виду нелінійних функцій, що моделюють кінетику електроаналітичних процесів, при яких у системі (2) існує непостійне періодичне рішення в обмеженій області  $D$ . За допомогою математичного моделювання проведено комплексне дослідження кінетики та механізму основних електроаналітичних процесів, які протікають під час амперометричного визначення різних нітрогенвмісних органічних катіонів за допомогою гетерополіанів структури Кеггіна, та виявлено фактори впливу на стійкість і відтворюваність аналітичного сигналу. Математичне моделювання нелінійної динаміки основних електроаналітичних реакцій дало можливість цілеспрямовано спланувати нові лабораторні експерименти і передбачити їх результати. Теоретичний підхід [1; 2], який використовується в нашій роботі, дав змогу оцінити порядок величини оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранту ( $t_{opt.}$ ) та суттєво скоротити кількість експериментальної роботи за її визначенням, так як і за розробки методики амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину в промисловій продукції.

#### Список використаної літератури

1. Болотин А. В. Динамические свойства анодно поляризованных металл-оксидных систем : дис. ... канд. хим. наук / А. В. Болотин. – Днепропетровск, 2008. – 140 с.
2. Исследование взаимодействия органических катионов тетрациклинного ряда и гетерополианионов структуры Кеггина с использованием математических методов нелинейной динамики в электрохимических методах анализа / О. В. Болотин, Ю. В. Толстенко, В. В. Нечипорук, В. І. Ткач // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76. – № 10. – С. 109–114.
3. Кольцова Э. М. Методы синергетики в химии и химической технологии / Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев. – М. : Химия, 1999. – 256 с.
4. Куманьова М. О. Аналіз солей полігексаметиленгуанідину у промисловій продукції електрохімічними методами / М. О. Куманьова, В. І. Ткач // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 169–181.

Статтю подано до редколегії  
17.10.2011 р.