

УДК 543.42.062

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА ГИДРОХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

В.В. Архипова, В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко

(кафедра аналитической химии; e-mail: apyari@mail.ru)

Изучена сорбция наночастиц золота, стабилизированных цитратом натрия, на пенополиуретане (ППУ) в отсутствие и в присутствии полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора и концентрации наночастиц. Показано, что ППУ и наночастицы золота можно использовать для определения ПГМГ с помощью спектроскопии диффузного отражения ($C_{\text{мин}} = 0,008$ мкг/мл). Проведено определение ПГМГ в модельных смесях на основе минеральной и водопроводной воды, а также воды из бассейна.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидина гидрохлорид, сорбция, пенополиуретан, наночастицы золота, спектроскопия диффузного отражения.

Катионный полиэлектролит полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ, рис. 1) обладает ярко выраженными биоцидными, фунгицидными, альгицидными и вирулицидными свойствами. Он широко используется для изготовления современных дезинфицирующих средств пролонгированного действия, нашедших применение в медицине и ветеринарии, для дезинфекции и технологической мойки оборудования, инвентаря, тары и поверхностей производственных помещений на предприятиях мясной, молочной и хлебопекарной промышленности. Кроме того, это вещество используют для очистки и обеззараживания воды плавательных бассейнов, оборотных систем технического и питьевого водоснабжения, а также в качестве эффективного флокулянта при производстве промывающих реагентов для нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих комплексов [1]. Рекомендованная доза ПГМГ для обеззараживания воды централизованного водоснабжения составляет 1 мкг/мл, а его ПДК – 0,1 мкг/мл [2].

Для определения ПГМГ используют спектрофотометрические [3–5], кинетические [6] и потенциометрические методы [7], а также капиллярный электрофорез [8]. Описаны способы определения ПГМГ

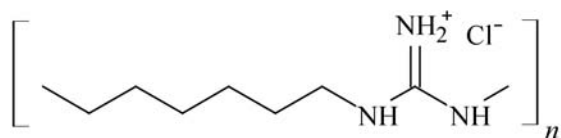


Рис. 1. Структурная формула полигексаметиленгуанидина гидрохлорида

методом ядерного магнитного резонанса [9] и масс-спектрометрии (МАЛДИ) [10]. Существующие методики определения ПГМГ не всегда позволяют селективно определять это соединение на уровне ПДК, в ряде случаев они требуют дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала.

В настоящей работе предложен новый подход к определению ПГМГ, основанный на взаимодействии наночастиц золота с этим соединением. Исследования последних лет, систематизированные в обзоре [11], указывают на перспективность применения наночастиц (НЧ) золота в качестве своеобразных хромофорных реагентов для разработки простых и недорогих спектрофотометрических методик определения ряда органических соединений. Применение наночастиц золота в спектрофотометрии основано на изменении положения полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и ее амплитуды в присутствии веществ, вызывающих агрегацию наночастиц. На наш взгляд, наночастицы золота в качестве спектрофотометрического реагента наиболее целесообразно использовать для определения органических соединений, не имеющих в своем составе хромофорных групп, или получение окрашенных производных которых затруднено. К таким соединениям можно отнести и ПГМГ. Для определения ПГМГ наночастицы золота ранее не использовали. Цель данной работы – исследование сорбции наночастиц золота, стабилизированных цитратом, пенополиуретаном (ППУ) в отсутствие и в присутствии ПГМГ для разработки методики его определения с применением спектроскопии диффузного отражения.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и аппаратура

Для приготовления рабочих растворов ПГМГ использовали его стандартный раствор 10 г/л (Институт эколого-технологических проблем). Рабочие растворы с концентрацией 1 и 10 мкг/мл готовили разбавлением исходного раствора деионизованной водой непосредственно перед определением.

В качестве сорбента применяли ППУ на основе простых эфиров. Таблетки ППУ диаметром 16 мм и массой (20 ± 2) мг выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ помещали в ацетон и встряхивали в течение 10 мин, процедуру повторяли дважды, после чего их высушивали под струей воздуха. Таблетки хранили в защищенном от света месте.

Диффузное отражение в видимой области регистрировали на мини-спектрофотометре «Eye-One Pro» (X-Rite), предложенном в нашей научной группе в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения [12, 13]. Он представляет собой миниатюрное USB-совместимое устройство с голографической дифракционной решеткой в роли монохроматора и 128-пиксельным светодиодным массивом в роли детектирующего устройства. Устройство имеет встроенный источник излучения типа D50, которым служит газонаполненная вольфрамовая лампа; он позволяет измерять коэффициенты диффузного отражения в интервале длин волн от 380 до 730 нм с шагом 10 нм, а также цветометрические характеристики образцов, такие как цветовые координаты в системах RGB, CMYK, Lab и другие. О содержании наночастиц золота в фазе ППУ судили по значению функции Кубелки–Мунка (F) при длине волны, соответствующей максимуму поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$):

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R – диффузное отражение.

Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре «СФ-103» («Аквилон», Россия), значения pH контролировали на иономере «Эксперт 001» (Россия).

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе («LEO912 AB OMEGA», центр коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова).

Методика синтеза наночастиц золота

Синтез наночастиц золота осуществляли по методу Френса [14]. В качестве восстановителя и стабилизатора использовали цитрат натрия. Для осуществле-

ния синтеза 1 мл 1%-го раствора HAuCl_4 вносили в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавляли 100 мл деионизованной воды и доводили раствор до кипения. Затем переносили колбу на магнитную мешалку и при перемешивании добавляли к горячему раствору 1,4 мл 1%-го раствора цитрата натрия. После того как раствор приобретал темно-синюю окраску, магнитный якорек извлекали, а раствор нагревали и кипятили в течение 5 мин до появления устойчивой рубиновой окраски. Смесь охлаждали при перемешивании. Полученный раствор выдерживали в темном месте в течение 24 ч для полной стабилизации наночастиц и завершения процессов перекристаллизации. Концентрация наночастиц золота, синтезированных таким образом, составляла 68 мкг/мл (0,35 мМ по золоту).

Присутствие наночастиц золота в растворах было подтверждено электронно-микроскопическим исследованием. Из гистограммы распределения наночастиц по размерам установлено, что средний диаметр наночастиц равен 23 нм.

Методика изучения сорбции наночастиц золота

Для изучения сорбции в статическом режиме таблетки ППУ помещали в водный раствор наночастиц золота, прожимали стеклянной палочкой для удаления воздуха и встряхивали на электромеханическом вибростателе до установления сорбционного равновесия. После этого окрашенные таблетки извлекали, высушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли спектр диффузного отражения. Для расчета степени извлечения определяли концентрацию наночастиц в равновесной водной фазе спектрофотометрическим методом в максимуме полосы ППР ($\lambda = 520$ нм).

Результаты и обсуждение

Изучена сорбция наночастиц золота на ППУ в зависимости от времени контакта фаз, их концентрации и pH раствора. Контроль за сорбцией осуществляли, измеряя оптическую плотность равновесной водной фазы и/или диффузное отражение таблеток ППУ. Установлено, что ППУ сорбирует наночастицы золота из водных растворов. Этот процесс сопровождается изменением окраски таблеток полимера из бесцветной в красно-фиолетовую и появлением в спектрах диффузного отражения полосы ППР при 530 нм. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 15–20 мин (рис. 2, а), при этом наночастицы золота сорбируются на ППУ на 95–100%. Содержа-

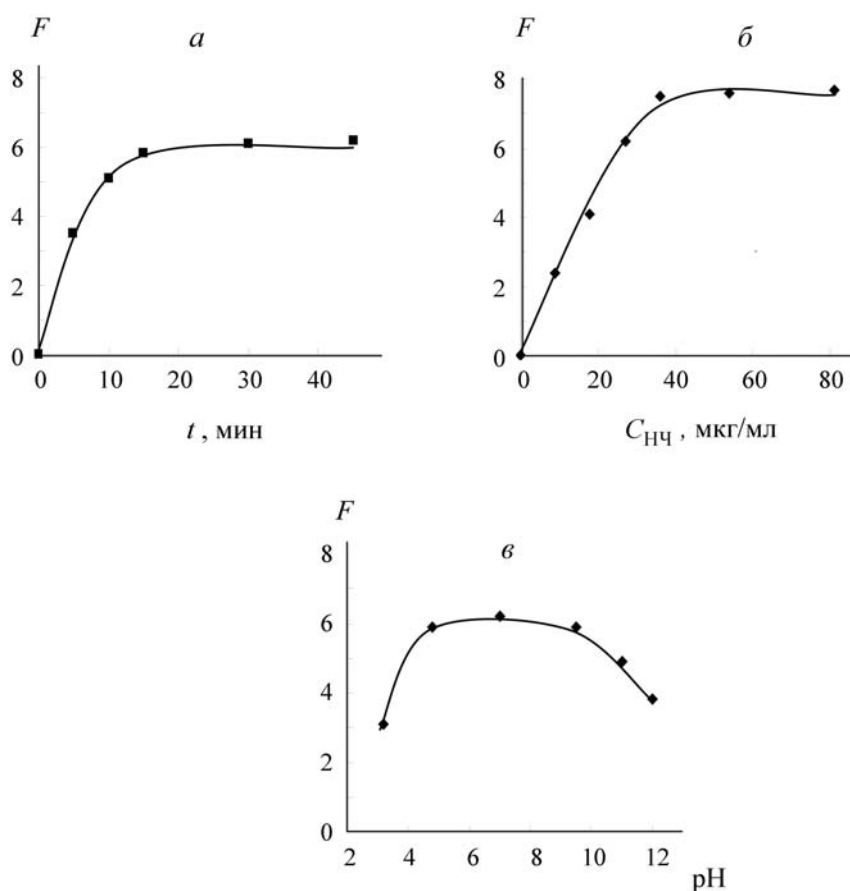


Рис. 2. Влияние времени контакта фаз (а), концентрации (б) и pH раствора (в) на сорбцию наночастиц золота на ППУ; $V = 10$ мл, $m_{\text{ППУ}} = 0,02$ г, $t = 20$ мин (б, в), $C_{\text{HCl}} = 27$ мкг/мл (а, в), pH 4,5 (а, б)

ние наночастиц золота в матрице ППУ увеличивается с ростом их концентрации в водном растворе до 30–35 мкг/мл (рис. 2, б). Емкость ППУ по отношению к наночастицам золота составляет 10 мг/г сорбента. Характер зависимости степени извлечения от pH (рис. 2, в) свидетельствует о том, что на сорбцию наночастиц оказывают влияние два фактора: форма, в которой находятся наночастицы, и наличие основных центров на поверхности ППУ. Максимальная сорбция наночастиц золота на ППУ наблюдается в интервале pH 5–10. Снижение сорбции при pH < 5 указывает на то, что агрегаты наночастиц золота, которые образуются в кислых растворах под воздействием ионов водорода, сорбируются на ППУ хуже, чем индивидуальные наночастицы. Уменьшение сорбции при pH > 10 вызвано, вероятно, депротонированием основных групп, содержащихся в ППУ, и уменьшением числа основных центров, отвечающих за взаимодействие с наночастицами золота [15].

Изучены спектральные характеристики ППУ, модифицированного наночастицами золота (ППУ/Au). По сравнению со спектрами поглощения водного раствора наночастиц в спектрах диффузного отражения образцов ППУ/Au наблюдаются изменения, проявляющиеся в небольшом bathochromном смещении полосы ППР в фазе полимера (520 нм для водных растворов и 530 нм для ППУ/Au) и ее уширении при увеличении содержания наночастиц (рис. 3). Наблюдаемые изменения указывают на взаимодействие наночастиц золота соответственно с матрицей полимера и друг с другом.

Характер зависимости спектров поглощения водных растворов наночастиц золота в присутствии 0,02–0,05 мкг/мл ПГМГ от концентрации (рис. 4, а) указывает на то, что этот катионный полиэлектролит вызывает агрегацию наночастиц, что сопровождается уменьшением ППР при 520 нм и появлением полосы при 650–750 нм, отвечающей агрегатам. Как и в

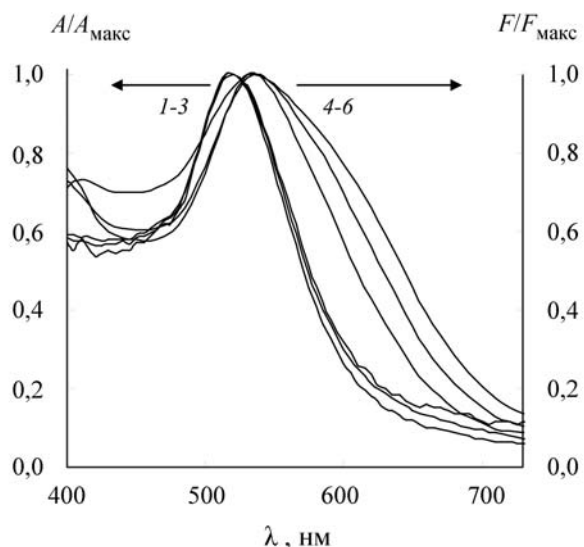


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения водных растворов наночастиц (1–3) и диффузного отражения ППУ, модифицированного разным количеством золотых наночастиц (4–6). $C_{\text{НЧ}}$, мкг/мл: 9 (1,4); 27 (2,5); 36 (3,6); $V = 5$ мл

случае, описанном выше, агрегаты наночастиц, образующиеся в присутствии ПГМГ, не сорбируются на ППУ. Как видно из сравнения спектров диффузного отражения, представленных на рис. 4, б, сорбция наночастиц на ППУ уменьшается по мере увеличения концентрации ПГМГ, что и было положено в основу

его определения (вариант I). В качестве маскирующего агента для устранения мешающего влияния со стороны ионов металлов использовали динатриевую соль ЭДТА (трилон Б).

Для построения градуировочного графика в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 0,25 мкг ПГМГ, добавляли 0,4 мл 0,125 М трилона Б, доводили до 3 мл дистиллированной водой и вводили 2 мл раствора золотых наночастиц с концентрацией 68 мкг/мл. Через 3 мин после введения наночастиц в каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали полимер стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом шейкере в течение 20 мин. Таблетки вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли спектры диффузного отражения. Градуировочный график строили в координатах $F-c$, где c – концентрация ПГМГ в растворе, мкг/мл. Характеристики методики приведены в табл. 1. Методика позволяет определять ПГМГ в присутствии по крайней мере 1000-кратных количеств HCO_3^- , 500-кратных – SO_4^{2-} , Na^+ и K^+ , 200-кратных Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 100-кратных – Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Правильность методики подтверждена методом «введено-найденно» на модельных смесях на основе питьевой и минеральной воды (табл. 2.). Проведено определение ПГМГ в дезинфицирующем средстве «Биор-1». Найденно, что в препарате

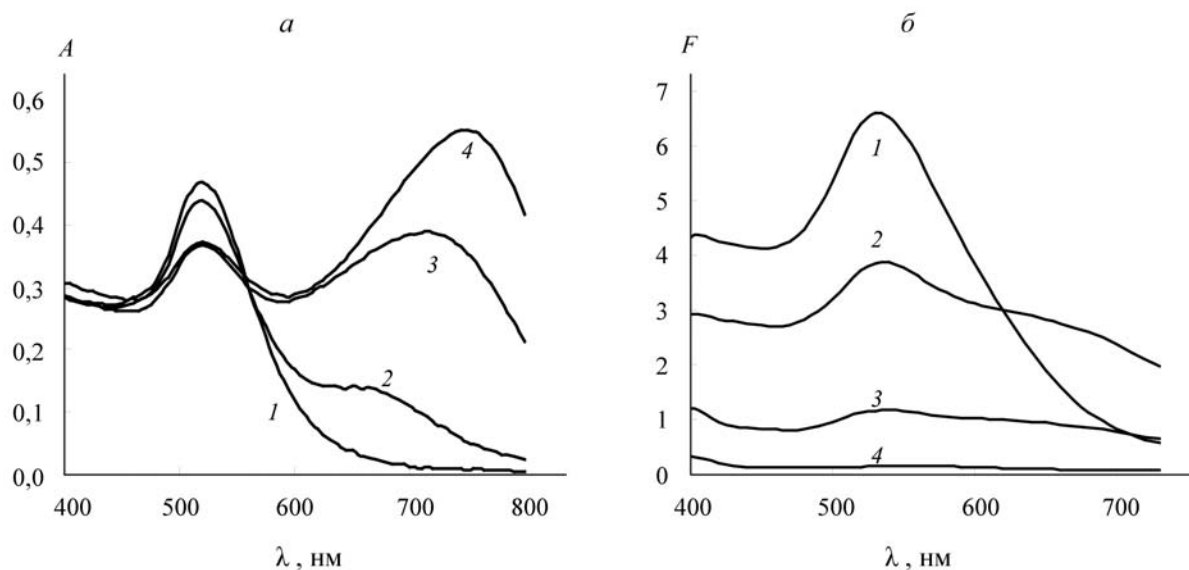


Рис. 4. Спектры поглощения (а) водных растворов наночастиц золота в отсутствие (1) и в присутствии ПГМГ (2–4); и диффузного отражения (б) ППУ, модифицированного наночастицами золота в отсутствие (1) и в присутствии ПГМГ (2–4); $C_{\text{ПГМГ}}$, мкг/мл: 0 (1), 0,02 (2); 0,03 (3), 0,05 (4) $C_{\text{НЧ}} = 27$ мкг/мл, $V = 5$ мл, pH 5

Т а б л и ц а 1

Метрологические характеристики определения ПГМГ с использованием наночастиц золота и ППУ

Вариант методики	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$C_{\text{мин}}$, мкг/мл
I	$F_{530} = 5,26 - 86,15c$	0,015–0,05	0,008
II	$F_{530} = 4,26 - 4,93c$	0,1–0,5	0,05

Т а б л и ц а 2

Проверка правильности определения ПГМГ на модельных смесях на основе вод разного типа

Объект (вариант методики)	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Водопроводная вода (I)	0,030	$0,030 \pm 0,006$	0,07
Вода из бассейна (I)	0,030	$0,024 \pm 0,006$	0,09
Минеральная вода «Новотерская целебная» (I)	0,030	$0,030 \pm 0,006$	0,08
Водопроводная вода (II)	0,40	$0,38 \pm 0,02$	0,05
Минеральная вода «Stelmas» (II)	0,40	$0,41 \pm 0,03$	0,06

содержится 22 ± 2 % ПГМГ ($s_r = 0,07$), что согласуется с результатами, полученными независимым хроматографическим методом ($19,7 \pm 0,5\%$, $s_r = 0,02$) и данными, заявленными производителем (20%).

С точки зрения создания готовых тест-форм на основе наночастиц золота и ППУ казалось привлекательным изучить возможность определения ПГМГ с помощью ППУ, модифицированного наночастицами золота. Твердофазный реагент ППУ/Au получали сорбционным способом по методике, описанной выше. Использовали ППУ, содержащий 3,4 мг/г наночастиц золота, спектр диффузного отражения которого представлен на рис. 5 (спектр 1). Установлено, что НЧ золота прочно удерживаются в матрице ППУ, что подтверждается неизменностью их спектральных характеристик при контакте образцов ППУ/Au с водными растворами веществ, вызывающих агрегацию НЧ золота в растворе. В качестве примера на рис. 5 (спектр 2), приведены данные, полученные в присутствии 20 мкг/мл ПГМГ. Повышение агрегативной устойчивости наночастиц в матрице ППУ по сравнению с их водными растворами может быть связано с наличием специфических взаимодействий между аминогруппами ППУ и

поверхностными атомами золота. Вероятно, в процессе сорбции на ППУ наночастиц золота, стабилизированных цитрат-ионами, наблюдается частичное или полное вытеснение цитрат-ионов, а стабилизация наночастиц осуществляется за счет звеньев полимерных цепей ППУ.

Для снижения агрегативной устойчивости НЧ в матрице ППУ предложено вводить в раствор HCl до конечной концентрации 5 М (рис. 5, спектр 3). Как видно из сравнения спектров диффузного отражения (рис. 5, спектры 4–8), в присутствии 5 М HCl значение F_{530} уменьшается по мере увеличения концентрации ПГМГ, что и было положено в основу его определения (вариант II).

Для построения градуировочного графика в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 8 мкг ПГМГ, добавляли 4,8 мл концентрированной соляной кислоты, доводили до 10 мл деионизованной водой, вносили таблетку ППУ/Au и тщательно прожимали ее стеклянной палочкой, после чего встряхивали на механическом шейкере в течение 20 мин. Таблетки вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли спектры диффузного отражения. Градуировочный график строили

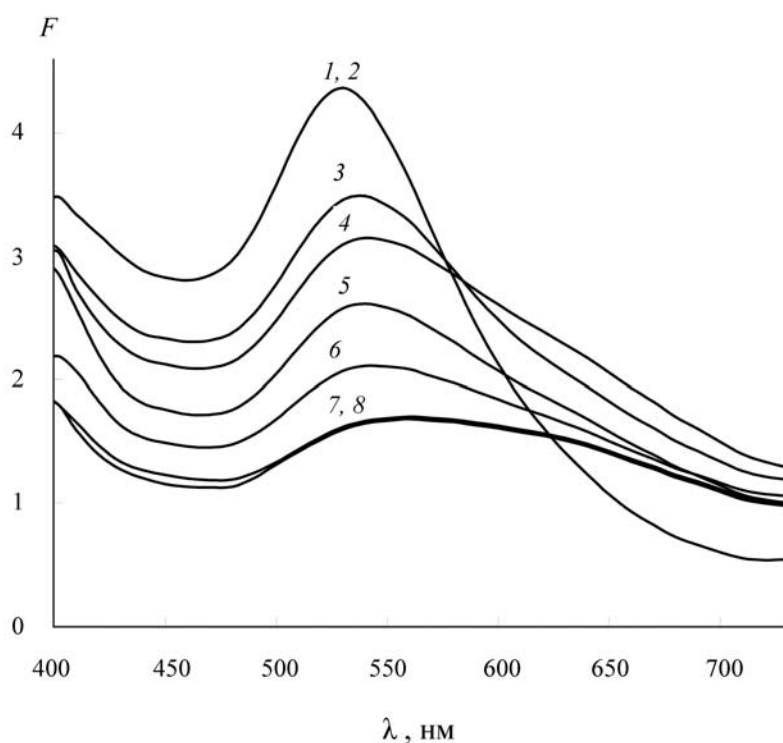


Рис. 5. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного наночастицами золота в отсутствие (1, 3) и в присутствии ПГМГ (2, 4–8) $C_{\text{ПГМГ}}$, мкг/мл: 20 (2); 0,1 (4); 0,2 (5), 0,4 (6), 0,6 (7); 0,8 (8) $C_{\text{HCl}} = 5 \text{ M}$ (3–8), $C_{\text{НЧ}} = 3,4 \text{ мг/г}$, $V = 10 \text{ мл}$, $t = 30 \text{ мин}$

в координатах F – s , где s – концентрация ПГМГ в растворе, мкг/мл. Характеристики методики приведены в табл. 1. Методика позволяет определять ПГМГ в присутствии, по крайней мере, 1000-кратных количеств Na^+ и K^+ , 500-кратных – SO_4^{2-} и Cl^- , 100-кратных – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Правильность методики подтверждена методом «введено-найдено» на модельных смесях на основе

водопроводной и минеральной воды (табл. 2.). По сравнению с вариантом I этот способ оказался менее чувствительным и требует более жестких условий проведения аналитической процедуры, однако он предусматривает использование более удобной готовой твердой формы реагента, не требует введения дополнительных маскирующих агентов и характеризуется лучшей воспроизводимостью.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант № 13-03-00100)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы / М., 2009. С. 303.
2. Кротов Ю.А., Карелин А.О., Лойт А.О. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / под редакцией Ю.А. Кротова (Постановление Министерства здравоохранения РФ от 30 апреля 2003 г. № 78). СПб., 2000. С. 360.
3. Ефимов К.М., Данилина Н.И., Овчаренко Е.О., Дергачева Т.В. Способ количественного определения концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в воде. Пат. 2252413 РФ. 2004.
4. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 2004. **1**. С. 31.
5. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. // Методы и объекты химического анализа. 2010. **5**. С. 19.
6. Козел С.В., Скосырская Е.К., Беклемишев М.К. // ЖАХ. 2008. **63**. С. 760.
7. Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Микуленко О.В. // ЖАХ. 2008. **63**. С. 645.
8. Руднев А.В., Джераян Т.Г. // ЖАХ. 2006. **61**. С. 1086.
9. Monakhova Y.B., Kuballa T., Leitz J., Lachenmeier D.W. // Intern. J. Anal. Chem. 2011. Article ID 704795, 7 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/704795>.

10. Hwang H.J., Nam J., Yang S.I., Kwon J.-H., Oh H.B. // Bull. Korean Chem. Soc. 2013. **34**. P. 1708.
11. Аняри В.В., Архипова В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2014. **69**. С. 4.
12. Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В. Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2011. **66**. С. 148.
13. Апыри V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. // Sensor. Actuator. B. 2013. **188**. P. 1109.
14. Frens G. // Nat. Phys. Sci. 1973. **241**. P. 20.
15. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В. // М. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М., 2009. С. 261.

Поступила в редакцию

DETERMINATION OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE USING GOLD NANOPARTICLES AND POLYURETHANE FOAM

V.V. Arkhipova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko

(Division of Analytical Chemistry)

The adsorption of gold nanoparticles stabilized by sodium citrate on polyurethane foam (PUF) in the absence and presence of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PHMG), depending on time of the phase contact, pH and concentration of nanoparticles was investigated. The opportunity of PHMG determination using gold nanoparticles, PUF and the diffuse reflectance spectroscopy was shown ($C_{min} = 0.008 \mu\text{g mL}^{-1}$). PHMG determination in the model mixtures based on mineral and tap water and water from the pool was carried out.

Key words: polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, sorption, polyurethane foam, gold nanoparticles, diffuse reflectance spectroscopy

Сведения об авторах: Архипова Виктория Владиславовна – аспирантка кафедры аналитической химии химического факультета (arkhipovavv@gmail.com); Аняри Владимир Владимирович – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (apyari@mail.ru); Дмитриенко Станислава Григорьевна – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (dmitrienko@analyt.chem.msu.ru).