



UDC 661.746.5:547.23

ACID-BASE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MONOETHANOLAMINE (POLYETHYLENEPOLYAMINE) – CITRIC ACID – WATER SOLUTIONSRuslan E. Khoma^{1,2}, Tetyana S. Bienkovska^{1,2}, Katerina V. Tsyganenko¹, Anastasiya M. Karych²,
Anastasiya R. Kononchenko²¹Odesa I.I. Mechnikov National University, 2 Dvorianskaya str., Odesa, 65082, Ukraine²Physicochemical Institute for Environment and Human, 3 Preobrazhenska str., Odesa, 65082, Ukraine

Received 4 December 2023; accepted 31 January 2024; available online 25 April 2024

Abstract

Acid-base and electrochemical behavior in the systems $H_3Cit - Am - H_2O$ (H_3Cit – citric acid; Am – monoethanolamine and polyethylene polyamine) and their structural characteristics features establishment is an urgent task. The pH and conductometric study of protolytic equilibria in the systems $HOC_3H_4(COOH)_3 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ and $HOC_3H_4(COOH)_3 - NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - H_2O$ was carried out with the total content of citrate forms (citric acid, dihydrogen citrate, hydrogen citrate and citrate anions, cation-molecular complexes and ionic associates) 1.0 M in the temperature range 293–313 K. Intermolecular interactions in these systems were estimated in comparison with sodium citrate – citric acid – water solutions at 298 K. The order of components adding affects resulting solutions pH values in contrast to the specific electrical conductivity and density. With the same total citrates content according to the specific electrical conductivity values the studied systems can be arranged in such series: $HOC_3H_4(COONa)_3 - HOC_3H_4(COOH)_3 - H_2O > NH_2CH_2CH_2OH - HOC_3H_4(COOH)_3 - H_2O > NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - HOC_3H_4(COOH)_3 - H_2O$. This is because of the mobility of cations and the additional formation of cation-molecular complexes and ionic associates due to H-bonding in the monoethanolamine and polyethylene polyamine systems. According to densitometry, the organic amine (monoethanolamine or polyethylene polyamine) introduction into an citric acid aqueous solution in contrast to sodium citrate results the structuring of the system. The breaks positions on the densitometric curves correspond to the breaks on the conductometric curves; the studied solutions specific electrical conductivity values correlate with their density. The investigated solutions cation-molecular compositions and ionic strengths were calculated. The cation-molecular complexes and ionic associates concentration and thermodynamic formation constants estimation was carried out. The obtained results can be useful to evaluate of the solutions studied in this work buffer properties as well as for developing of chemisorbents based on them.

Keywords: ammonium-citrate buffers; cation-molecular complexes; ionic associates; electrical conductivity; density.

**КИСЛОТНО-ОСНОВНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ
МОНОЕТАНОЛАМІН (ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІН) – ЛИМОННА КИСЛОТА – ВОДА**Руслан Є. Хома^{1,2*}, Тетяна С. Беньковська^{1,2}, Катерина В. Циганенко², Анастасія М. Карич²,
Анастасія Р. Кононченко²¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082**Анотація**

Встановлення особливостей кислотно-основної та електрохімічної поведінки в системах $H_3Cit - Am - H_2O$ (H_3Cit – лимонна кислота; Am – моноетаноламін (МЕА) і поліетиленполіамін (РЕРА)) та їх структурних характеристик є актуальним завданням. Здійснено рН- та кондуктометричне дослідження протеолітичних рівноваг в системах $HOC_3H_4(COOH)_3 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ та $HOC_3H_4(COOH)_3 - NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - H_2O$ із сумарним вмістом цитратних форм 1.0 М в області температур 293–313 К. Оцінено міжмолекулярні взаємодії у вказаних системах у порівнянні із розчинами цитрату натрію (Na_3Cit) – лимонна кислота – вода за 298 К. Порядок додавання компонентів суттєво впливає на значення рН отриманих розчинів на відміну від питомої електропровідності та густини. За однакового сумарного вмісту цитратів за значеннями питомої електропровідності досліджені системи можна розташувати в наступний ряд: $Na_3Cit - H_3Cit - H_2O > MEA - H_3Cit - H_2O > PEPA - H_3Cit - H_2O$. Це зумовлено рухливістю катіонів та додатковим утворенням катіон-молекулярних комплексів і йонних асоціатів за рахунок Н-зв'язування в системах із МЕА та РЕРА. За даними денситометрії введення у водний розчин H_3Cit МЕА та РЕРА, на відміну від Na_3Cit , призводить до структурування системи. Положення зламів на денситометричних кривих відповідають зламам на кондуктометричних; значення питомої електропровідності досліджених розчинів корелюють з їх густиною. Розраховані іон-молекулярний склад та йонна сила досліджених розчинів. Проведено оцінку концентраційних та термодинамічних констант утворення катіон-молекулярних комплексів і йонних асоціатів.

Ключові слова: амонієво-цитратні буферні системи; катіон-молекулярні комплекси; йонні асоціати; питома електропровідність; густина.

*Corresponding author: e-mail: rek@onu.edu.ua

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.292412

Вступ

Розчинені у воді сполуки залежно від будови та фізико-хімічних властивостей по-різному впливають на її структуру: деякі сполуки посилюють міжмолекулярні водневі зв'язки, а інші навпаки, послаблюють. Зміна стану води в біологічних системах дуже впливає на функціональність живих організмів. Уведені в живі організми, сполуки взаємодіють із молекулами води та змінюють її термодинамічний стан. Моделями можуть бути лимонна кислота (H_3Cit), цитрат натрію (Na_3Cit), етаноламіни та поліаміни, подібно [1–6].

Цитратні буферні системи широко застосовують в хімічному аналізі [7], для інгібування гліколізу у виконанні діагностичних тестів на цукровий діабет [8], для уловлювання токсичних кислих і основних газів (зокрема SO_2 та NH_3) [9–12]. Етаноламіни, зокрема моноетаноламін (МЕА), та їх похідні використовуються у фармації та косметичці для кислотно-основної буферизації або приготування емульсій [13], у кріобіології – для тривалої консервації органів та клітин [14]; буферні системи на основі поліамінів посилюють солюбілізацію мембранних протеїнів мікросом [15].

Перспективним є сумісне використання слабокислої H_3Cit та слабоосновного МЕА або поліетиленполіаміну (РЕРА) у складі буферних систем, що, очевидно, дозволить розширити межі рН їх буферної дії і збільшити буферну ємність. Зазначені характеристики визначаються іон-молекулярним складом розчинів, константами процесів дисоціації і асоціації, що протікають в них [16]. Тому встановлення особливостей кислотно-основної та електрохімічної поведінки в системах $H_3Cit - Am - H_2O$ (Am : МЕА і РЕРА) та їх структурних характеристик в області 293–313 К є, безумовно, актуальним завданням. Для оцінки міжмолекулярних взаємодій в указаних протолітичних системах був вибраний метод денситометрії, подібно [17–19].

Експериментальна частина

У дослідженнях використовували моногідрат лимонної кислоти, (кваліфікації “ч.д.а.”), МЕА (“for synthesis”) та РЕРА (CAS 29320-38-5) без додаткового очищення. Методика приготування водних розчинів аналогічна [16; 20]. рН-метричні вимірювання проводили за допомогою рН-метру типу рН-

150М. Точність вимірювання показника рН складала ± 0.02 одиниці. Кондуктометричні вимірювання виконували на кондуктометрі Експерт-002 (відносна похибка становила $\leq 0.5\%$). Для встановлення кислотно-основних та електрохімічних характеристик систем $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ та $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - H_2O$ було проведено рН- та кондуктометричне дослідження вказаних розчинів із різним співвідношенням $H_3Cit : Am$ ($C_{Cit} = 1.0$ моль/л; $C_{Am} = 0 \div 1.0$ моль/л) та послідовністю додавання реагентів кожні 5 градусів в температурному діапазоні $293 \div 313$ К (рис. 1, 2). Густина отриманих розчинів оцінювали пікнометричним методом за 298 К.

Результати та обговорення

На рис. 1–5 подано дані щодо концентраційних залежностей кислотно-основних, електрохімічних та денситометричних властивостей досліджуваних систем. З першого погляду, згідно з даними рис. 1, хід рН-метричних кривих за співвідношень $0 < C_{МЕА}/C_{Cit} < 0.5$ та $2.5 < C_{МЕА}/C_{Cit} < 3.0$ за однакових температур майже ідентичний. Однак, якщо розрахувати різницю рН отриманих розчинів (рис. 3), то виявляється, що кислотність середовища суттєво залежить від послідовності додавання компонентів ($HO_3C_3H_4(COOH)_3$ та $NH_2CH_2CH_2OH$ або $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH$). Це, ймовірно, зумовлено утворенням іонних асоціатів у випадку додавання розчину H_3Cit до розчину МЕА або/і естерів, коли змішування компонентів здійснюється навпаки, подібно системам МЕА із альгіноювою килотою [21]. Необхідно відмітити подібність ходу кривих $\Delta pH = f(C_{МЕА}/C_{Cit})$ (рис. 3а, криві 2–5) в області $298 \div 313$ К. Відмінність ходу вказаної залежності за 293 К (рис. 3а, крива 1) від інших, ймовірно, зумовлена додатковим внеском Н-зв'язування. Однак із РЕРА утворення естерів неможливо. Тому у випадку РЕРА (рис. 3б) послідовність додавання компонентів менше впливає на кислотність розчинів, ніж у випадку з МЕА (рис. 3а). Хід кривих $\Delta pH = f(C_{РЕРА}/C_{Cit})$ суттєво залежить від температури. У випадку досліджуваної системи МЕА – $H_3Cit - H_2O$ із $C_{Cit} = 0.1$ М порядок змішування компонентів не впливає на рН розчинів. Очевидно, у випадку концентрованих розчинів ($C_{Cit} = 1.0$ моль/л) порядок змішування компонентів впливає на процеси їх гідратації, а отже і на «активність води», подібно [22].

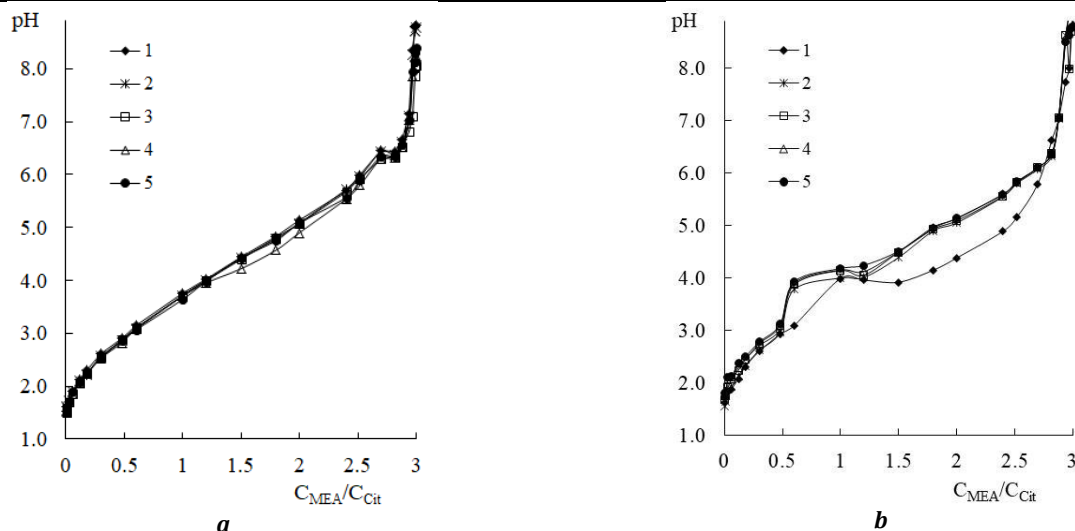


Fig. 1. pH dependences curves on the C_{MEA}/C_{Cit} ratio. Systems: MEA - H₃Cit - H₂O (a); H₃Cit - MEA - H₂O (b)
Рис. 1. Криві залежностей рН від співвідношення C_{MEA}/C_{Cit} . Системи: MEA - H₃Cit - H₂O (a); H₃Cit - MEA - H₂O (b).
 $C_{Cit} = 1.0$ М. Т, К: 293 - 1; 298- 2; 303 - 3; 308 - 4; 313 - 5

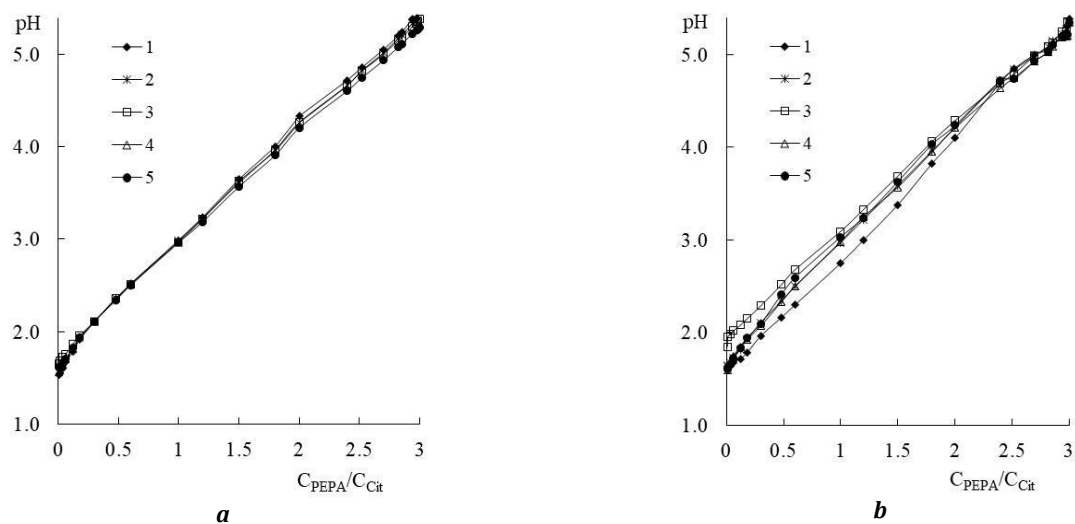


Fig. 2. pH dependences curves on the C_{PEPA}/C_{Cit} ratio. Systems: PEPa - H₃Cit - H₂O (a); H₃Cit - PEPa - H₂O (b).
Рис. 2. Криві залежностей рН від співвідношення C_{PEPA}/C_{Cit} .
 Системи: PEPa - H₃Cit - H₂O (a); H₃Cit - PEPa - H₂O (b). $C_{Cit} = 1.0$ М. Т, К: 293 - 1; 298- 2; 303 - 3; 308 - 4; 313 - 5

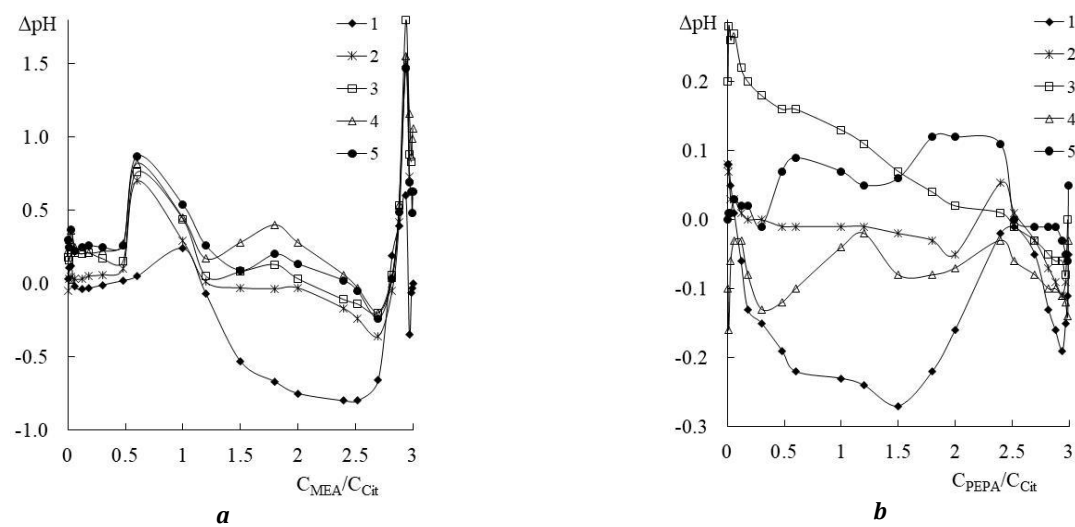


Fig. 3. Δ pH dependences curves on the C_{MEA}/C_{Cit} (a) or C_{PEPA}/C_{Cit} (b) ratio.
Рис. 3. Криві залежностей Δ pH від співвідношення C_{MEA}/C_{Cit} (a) або C_{PEPA}/C_{Cit} (b).
 Δ pH = pH(H₃Cit-MEA-H₂O) - pH(MEA-H₃Cit-H₂O) (a); Δ pH = pH(H₃Cit-PEPA-H₂O) - pH(PEPA- H₃Cit-H₂O) (b).
 $C_{Cit} = 1.0$ М. Т, К: 293 - 1; 298- 2; 303 - 3; 308 - 4; 313 - 5

У випадку однакового сумарного вмісту цитратів за значеннями рН буферні системи в залежності від природи лужного компонента можна розташувати в наступний ряд:



Концентраційні залежності $\text{pH} = f(C_{\text{MEA(PEPA)}})$ описуються рівнянням (1), параметри якого наведено в табл. 1.

$$\text{pH} = A_i + B_i / \rho C_{\text{Am}} \quad (1)$$

Згідно даним кондуктометричного дослідження (рис. 4, 5b) поведінки систем Am - $\text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ хімічна природа компонентів, їхнє співвідношення та температура суттєво

впливають на питому електропровідність досліджених розчинів, що зумовлено компонентним складом та рухливістю іонів. Порядок додавання компонентів практично не впливає на значення питомої електропровідності та густини (рис. 5c) отриманих розчинів, на відміну від рН.

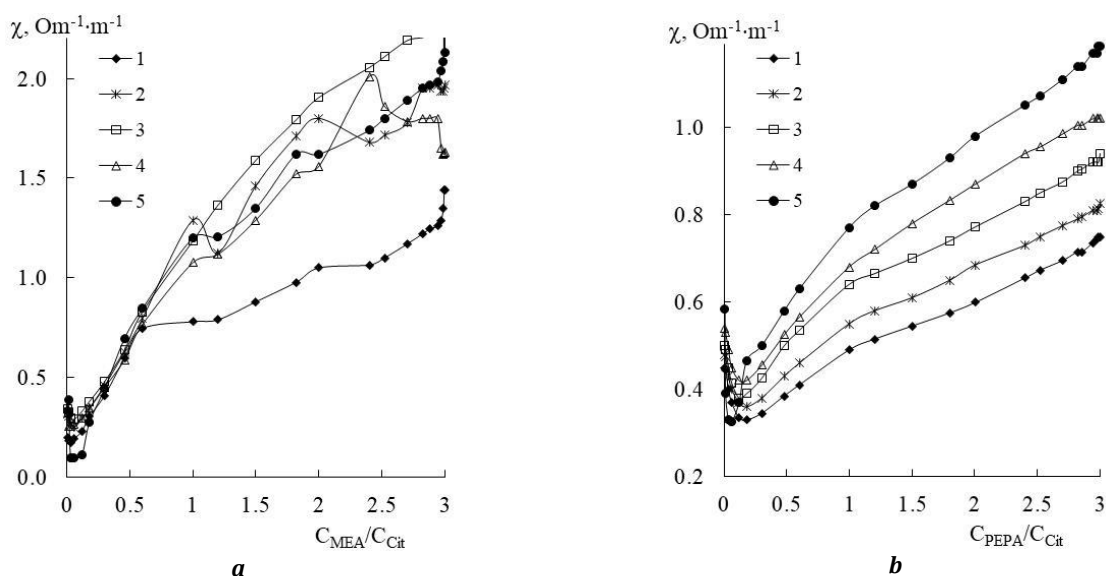
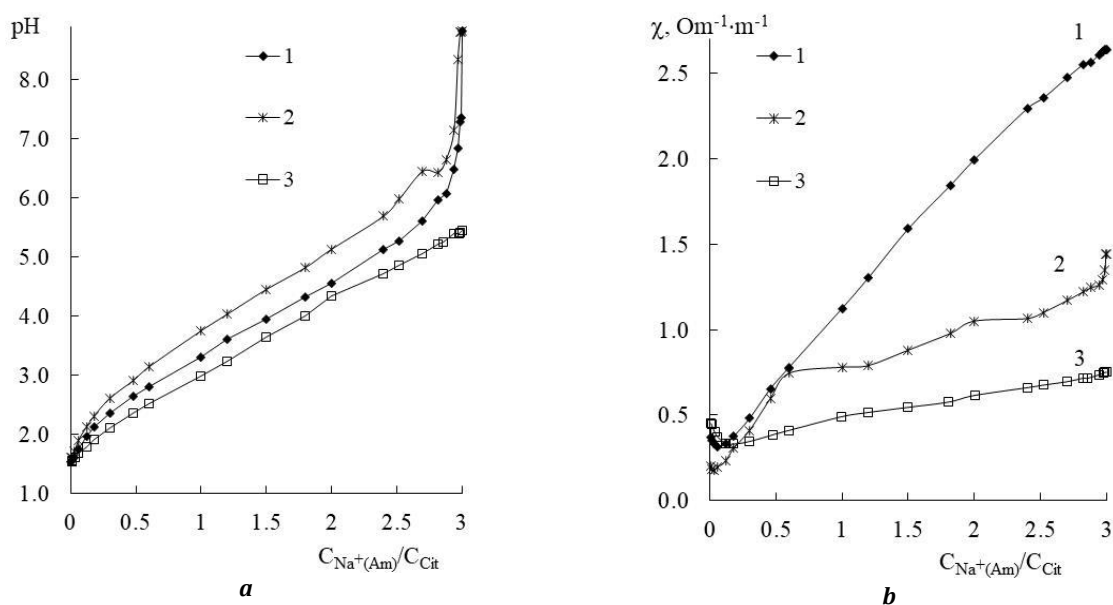


Fig. 4. Specific electrical conductivity (b) dependences curves on the $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$ ($C_{\text{PEPA}}/C_{\text{Cit}}$) ratio of the systems: MEA - $\text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (a) та PEPA - $\text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (b)

Рис. 4. Криві залежностей питомої електропровідності від співвідношення $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$ ($C_{\text{PEPA}}/C_{\text{Cit}}$) в системах: MEA - $\text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (a) та PEPA - $\text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (b). $C_{\text{Cit}} = 1.0 \text{ M}$. Т, К: 293 - 1; 298 - 2; 303 - 3; 308 - 4; 313 - 5



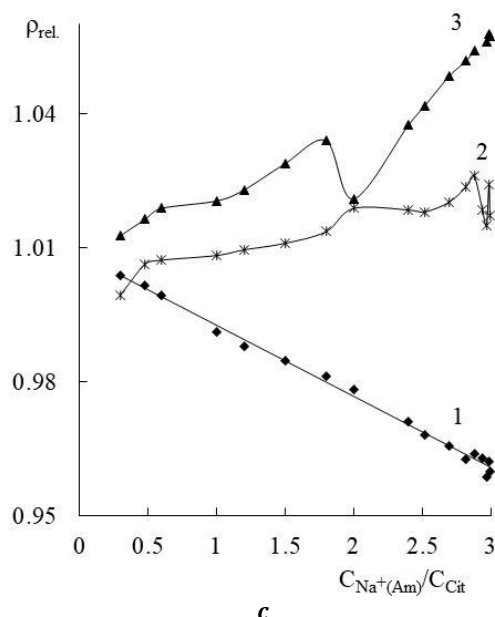
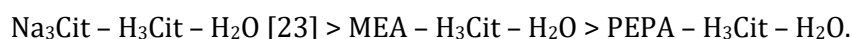


Fig. 5. pH (a), specific electrical conductivity (b) and relativity density* (c) dependences curves on the $C_{Na^+(Am)}/C_{H_3Cit}$ ratio of $HO_3C_3H_4(COONa)_3 - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (1) [23], $NH_2CH_2CH_2OH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (2) та $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (3) systems at 293 K. $C_{Cit} = 1.0 \text{ mol/l}$

Рис. 5. Криві залежностей рН (a), питомої електропровідності (b) та відносної густини* (c) від співвідношення $C_{Na^+(Am)}/C_{H_3Cit}$ систем $HO_3C_3H_4(COONa)_3 - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (1) [23], $NH_2CH_2CH_2OH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (2) та $NH_2(CH_2CH_2NH)_kH - HO_3C_3H_4(COOH)_3 - H_2O$ (3) при 293 К. $C_{Cit} = 1.0 \text{ моль/л}$
* $\rho_{rel.}$ - відношення густини дослідженого розчину до 0.1 моль/л розчину H_3Cit .

За умови однакового сумарного вмісту електропровідності досліджені системи цитратів за значеннями питомої можна розташувати в наступний ряд:



Це зумовлено, насамперед, розмірами катіонів (Na^+ , $NH_3CH_2CH_2OH$ та $NH_3(CH_2CH_2NH_2)_kH$), тобто їх рухливостю. Крім того, в системах з MEA і PEPA існує ймовірність утворення катіон-молекулярних комплексів та йонних асоціатів за рахунок Н-зв'язування (подібно [16; 24]).

Катіон $NH_3CH_2CH_2OH$ більш мобільний, ніж $NH_3(CH_2CH_2NH_2)_kH$, тому електропровідність розчинів із MEA (рис. 4a) більш чутлива до впливу температури, ніж розчинів із PEPA (рис. 4b). У випадку MEA утворюється однозарядний катіон, а PEPA – полізарядний, які відрізняються кількістю центрів Н-донорності та Н-акцепторності. Це суттєво впливає на міцність зв'язування вказаних асоціатів (підтверджено наведеними нижче

розрахунками) та структурування розчинів (підтверджено даними денситометрії; див нижче), а отже й на їх електропровідність.

Спостережувані злами на кондуктометричних кривих (рис. 4, 5b) переважно відповідають стехіометричним співвідношенням $NH_2CH_2CH_2OH : HO_3C_3H_4(COOH)_3 = 1.0 : 1.0, 2.0 : 1.0$ та $3.0 : 1.0$, що вказує на утворення амонієвих цитратів. Подібне спостерігається і для розчинів з PEPA. До речі, трис(моноетаноламоній) цитрат у вигляді іонної рідини було виділено в індивідуальному стані та ідентифіковано авторами [25].

Концентраційна залежність $\chi = f(C_{MEA}/C_{Cit})$ описується рівнянням (2), параметри якого наведені в табл. 2.

$$\chi = A_i + B_i \cdot C_{MEA}/C_{Cit} \quad (2)$$

Температурна залежність константи B_i рівняння (2) описується рівнянням (3):

$$B_i = -1.0392 + 0.0042 \cdot T; R^2 = 0.9734. \quad (3)$$

Таблиця 1

Table 1

Параметри рівнянні (1)					
Equation (1) parameters					
T, K	A_i	B_i	R^2	C_{MEA}/C_{Cit}	pH
MEA - H ₃ Cit - H ₂ O					
293	0.395	3.348	0.9989	0.01÷2.88	1.61÷6.65
298	0.372	3.340	0.9886	0.01÷2.88	1.62÷6.61
303	0.386	3.303	0.9994	0.01÷2.88	1.59÷6.53
308	0.376	3.258	0.9973	0.01÷2.88	1.54÷6.52
313	0.382	3.299	0.9987	0.01÷2.94	1.58÷6.56
H ₃ Cit - MEA - H ₂ O					
293	0.456	3.212	0.9831	0.01÷2.88	1.72÷7.04
298	0.573	3.215	0.9843	0.01÷2.88	1.65÷7.03
303	0.554	3.019	0.9900	0.01÷2.88	1.68÷6.37
308	0.640	2.977	0.9902	0.01÷2.88	1.75÷6.36
313	0.838	3.090	0.9824	0.01÷2.88	1.83÷7.05
PEPA - H ₃ Cit - H ₂ O					
293	0.463	2.615	0.9969	0.01÷2.86	1.55÷5.25
298	0.521	2.552	0.9966	0.01÷2.88	1.58÷5.22
303	0.587	2.499	0.9944	0.01÷2.88	1.68÷5.19
308	0.679	2.443	0.9952	0.01÷2.88	1.76÷5.16
313	0.567	2.472	0.9961	0.01÷2.88	1.62÷5.12
H ₃ Cit - PEPA - H ₂ O					
293	0.378	2.571	0.9798	0.01÷2.86	1.63÷5.10
298	0.541	2.528	0.9933	0.01÷2.88	1.65÷5.18
303	0.923	2.289	0.9918	0.01÷2.88	1.96÷5.13
308	0.596	2.454	0.9955	0.01÷2.88	1.60÷5.09
313	0.610	2.469	0.9956	0.01÷2.88	1.63÷5.11

Збільшення співвідношення C_{Na^+}/C_{Cit} призводить до збільшення ступеню дисоціації лимонної кислоти за 1–3 стадіями [23], та зменшенню концентрації Н-донорних центрів (груп -COOH), що спричинює зменшення густини розчину (рис. 5с; крива 1), тобто до

отримання менш структурованої системи. Причому, в області $0.3 \leq C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 2.7$ концентраційна залежність $\rho_{rel.} = f(C_{Na^+}/C_{Cit})$ має пряmolінійний характер і описується рівнянням (3):

$$\rho_{rel.} = 1.0083 - 0.0157 \cdot C_{Na^+}/C_{Cit}; R^2 = 0.9952; n = 11. \quad (3)$$

Таблиця 2

Параметри у рівнянні (2) для системи MEA - H₃Cit - H₂O

Table 2

Equation (2) parameters for the MEA - H ₃ Cit - H ₂ O system					
T, K	A_i	B_i	R^2	C_{MEA}/C_{Cit}	$\chi, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
293	0.0521	0.1844	0.9888	0.180÷2.94	0.105÷0.600
298	0.0432	0.2181	0.9952	0.180÷2.88	0.102÷0.650
303	0.0424	0.2336	0.9925	0.180÷2.88	0.105÷0.690
308	0.0586	0.2470	0.9885	0.180÷2.88	0.120÷0.745
313	0.0429	0.2748	0.9921	0.180÷2.88	0.129÷0.815

Введення у водний розчин H₃Cit (із власною просторовою сіткою водневих зв'язків) MEA із власними центрами Н-донорності та Н-акцепторності (три та два відповідно у нейтральній молекулі; чотири та один в амонієвому катіоні) призводить до структурування системи аж до співвідношення $C_{MEA}/C_{Cit} = 2.90$. Введення у водний розчин H₃Cit полімерного NH₂(CH₂CH₂NH)_kH із $k+3$ центрами Н-донорності та k - Н-акцепторності у

нейтральній молекулі призводить до сильнішого структурування системи, ніж у випадку із MEA (рис. 5с). Положення зламів на денситометричних кривих (рис. 5с) відповідають зламам на кондуктометричних кривих (рис. 5b). До того ж, значення питомої електропровідності досліджених розчинів корелюють з їх густиною. Вказана залежність описується рівнянням (4), параметри якого наведено в табл. 3.

$$\chi = A_i + B_i \cdot \rho_{відн.} \quad (4)$$

Параметри у рівнянні (4)

Table 3

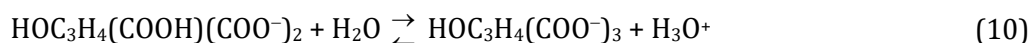
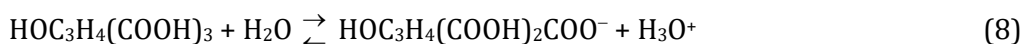
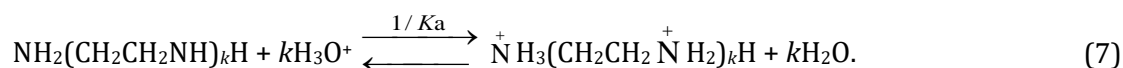
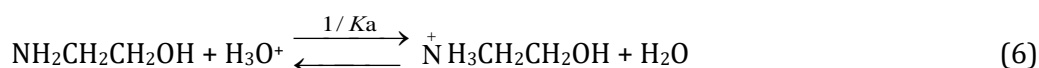
Equation (4) parameters

A_i	B_i	R^2	n	$C_{Na^+(Am)}/C_{Cit}$
		$Na_3Cit - H_3Cit - H_2O$		
52.50	-51.81	0.9776	17	$0.18 \div 0.29$
		$MEA - H_3Cit - H_2O$		
-35.42	35.87	0.9550	19	$0.18 \div 0.30$
		$PEPA - H_3Cit - H_2O$		
-8.04	8.32	0.9412	17	$0.18 \div 0.29$

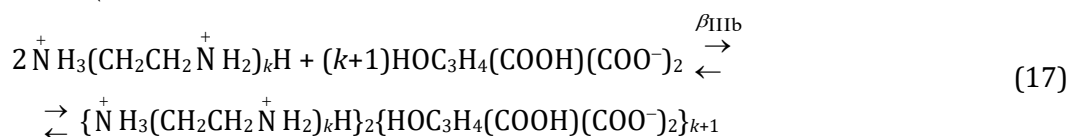
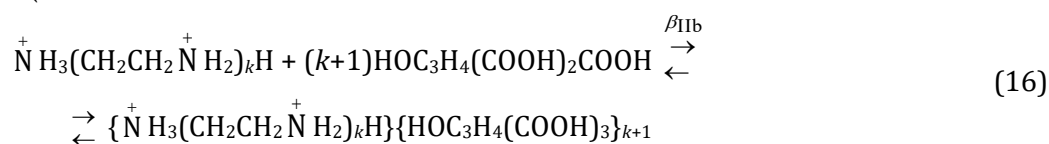
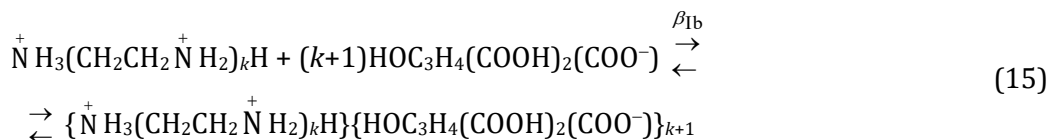
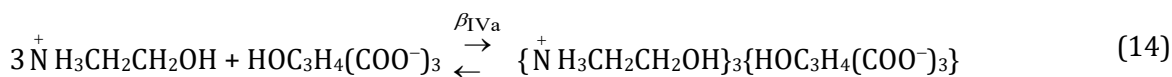
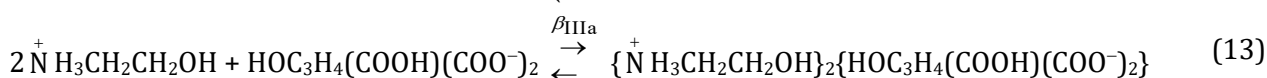
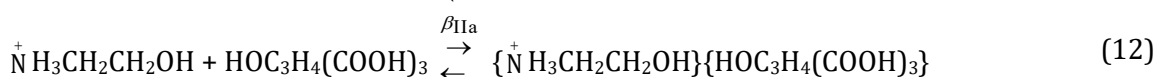
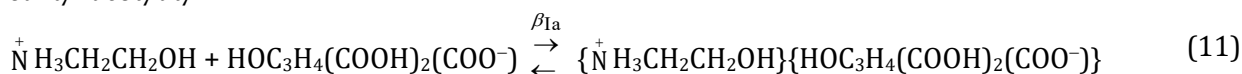
Для більш детального пояснення спостережуваного впливу послідовності додавання компонентів у системах із Am на їх рН необхідно проведення додаткових експериментів із залученням інших фізико-хімічних методів та квантово-хімічних розрахунків, що буде предметом майбутніх досліджень.

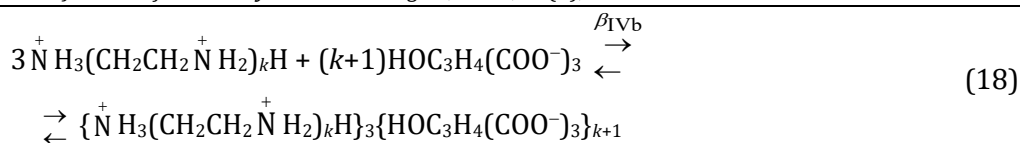
Фізико-хімічні моделі. Йон-молекулярний склад розчинів Am – $H_3Cit - H_2O$ визначається

реакціями автопротолізу води (5), протонування MEA (6) та PEPA (7), дисоціацією H_3Cit (8–10). Подібно до [16], існує ймовірність утворення іонних пар, катіон-молекулярних комплексів, іонних трійників та квартетів (рівняння 11–18) в процесі протікання процесів кислотно-основної взаємодії та асоціації за рахунок електростатичної взаємодії та утворення Н-зв'язків.



Реакції асоціації:





Враховуючи закон діючих мас (рівняння 5–18), матеріальний баланс по Cit ((19) – у випадку МЕА, (20) – у випадку РЕРА), МЕА (21), РЕРА (22) і умову електронейтральності ((23) – у випадку МЕА, (24) – у випадку РЕРА), маємо дві системи математичних рівнянь (5, 6, 8–14, 19, 21, 23) і (5, 7–10, 15–18, 20, 22, 24).

$$C_{Cit} = [HOC_3H_4(COOH)_3] + [HOC_3H_4(COOH)_2COO^-] + [HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2] + [HOC_3H_4(COO^-)_3] + C_{Ia} + C_{IIa} + C_{IIIa} + C_{IVa}$$
(19)

$$C_{Cit} = [HOC_3H_4(COOH)_3] + [HOC_3H_4(COOH)_2COO^-] + [HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2] + [HOC_3H_4(COO^-)_3] + (k+1)(C_{Ib} + C_{IIb} + C_{IIIb} + C_{IVb})$$
(20)

$$C_{МЕА} = [NH_2CH_2CH_2OH] + [\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH] + C_{Ia} + C_{IIa} + 2C_{IIIa} + 3C_{IVa}$$
(21)

$$C_{РЕРА} = [NH_2(CH_2CH_2NH)_kH] + [\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH] + C_{Ib} + C_{IIb} + 2C_{IIIb} + 3C_{IVb}$$
(22)

$$[H_3O^+] + [\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH] + C_{IIa} = [HOC_3H_4(COOH)_2COO^-] + 2[HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2] + 3[HOC_3H_4(COO^-)_3] + [OH^-]$$
(23)

$$[H_3O^+] + (k+1)[\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH] + (k+1)C_{IIb} = [HOC_3H_4(COOH)_2COO^-] + 2[HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2] + 3[HOC_3H_4(COO^-)_3] + [OH^-],$$
(24)

де $C_{Ia} = [\{\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH\}\{HOC_3H_4(COOH)_2(COO^-)\}]$;

$$C_{IIa} = [\{\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH\}\{HOC_3H_4(COOH)_3\}]$$

$$C_{IIIa} = [\{\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH\}_2\{HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2\}]$$

$$C_{IVa} = [\{\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_3\}]$$

$$C_{Ib} = [\{\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH\}\{HOC_3H_4(COOH)_2(COO^-)\}_{k+1}]$$

$$C_{IIb} = [\{\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH\}\{HOC_3H_4(COOH)_3\}_{k+1}]$$

$$C_{IIIb} = [\{\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH\}_2\{HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2\}_{k+1}]$$

$$C_{IVb} = [\{\overset{+}{N} H_3(CH_2CH_2 \overset{+}{N} H_2)_kH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_{3k+1}\}]$$

Розв'язання вказаних систем рівнянь із використанням даних рН-метрії (рис. 1а та 2а) дозволило встановити компонентний (іонний та молекулярний) склад розчинів МЕА – H_3Cit – H_2O та РЕРА – H_3Cit – H_2O (рис. 6 та 7, відповідно).

Згідно з розрахунковими даними для співвідношення МЕА : H_3Cit = (0.5–1.0) : 1.0 у досліджених розчинах утворюється лише катіон-молекулярний комплекс **IIa**; математична модель, що враховує утворення іонного асоціату **Ia** не дає задовільних результатів розрахунку.

Зі збільшенням співвідношення $C_{МЕА}/C_{Cit}$ на рис. 6 спостерігається зростання мольних часток закомплексованих форм цитрату (у вигляді катіон-молекулярного комплексу **IIa** та іонних асоціатів **IIIa** та **IVa**) щодо загального вмісту цитратів, (крива 5) та

загального вмісту моноетаноламіну (крива 7). Водночас відбувається зменшення відносного вмісту $\overset{+}{N} H_3CH_2CH_2OH$ (крива 6) внаслідок його зв'язування у сполуки **IIa–IVa**. У дослідженому концентраційному інтервалі вміст вільної основи $NH_2CH_2CH_2OH$ зневажливо малий. Згідно з розрахунковими даними аніони H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ та Cit^{3-} (криві 3, 2, 1 відповідно) у відносних кількостях > 1.0 % знаходяться у концентраційних інтервалах $0.5 \leq C_{МЕА}/C_{Cit} < 1.8$, $0.6 < C_{МЕА}/C_{Cit} < 2.7$ та $2.0 < C_{МЕА}/C_{Cit} < 3.0$ відповідно; мольна частка вільної H_3Cit > 1.0 % при $C_{МЕА}/C_{Cit} < 1.0$. На користь того, що асоціати складу МЕА : H_3Cit = 2.0 : 1.0 та 3.0 : 1.0 мають йонний, а не молекулярний характер, свідчить те, що в концентраційному діапазоні їх утворення $C_{МЕА}/C_{Cit}$ переважають іонні форми.

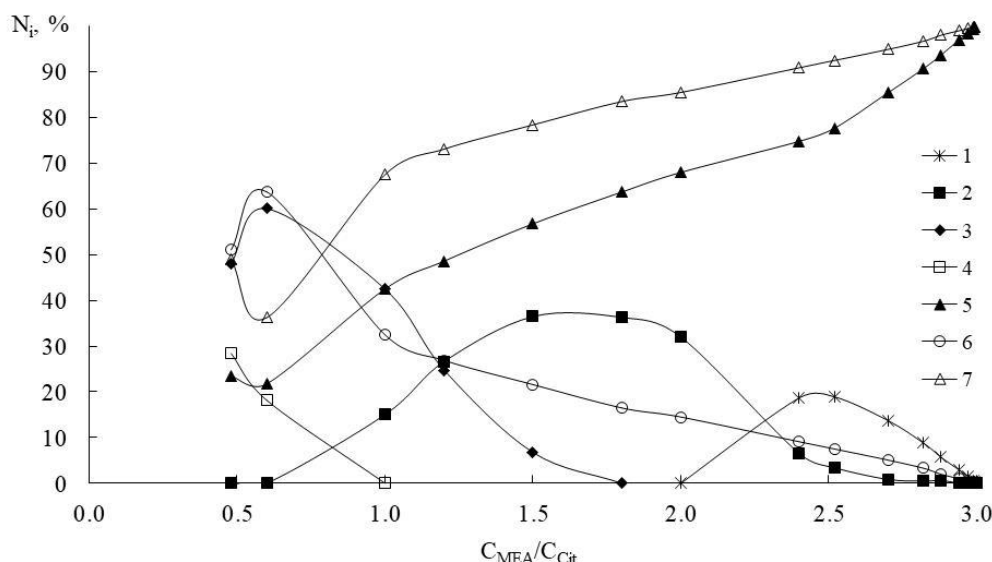


Fig. 6. Ratio of various forms of components in the $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system as a function of $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$ at 293 K. $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – molar fraction

Рис. 6. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $C_{\text{MEA}}/C_{\text{Cit}}$ при 293 К

$C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – мольна частка

$$N_1 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_2 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_3 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\text{Cit}}}; N_4 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\text{Cit}}}; N_5 = \frac{C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}}}{C_{\text{Cit}}};$$

$$N_6 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{C_{\text{MEA}}}; N_7 = \frac{C_{\text{IIa}} + 2 \cdot C_{\text{IIIa}} + 3 \cdot C_{\text{IVa}}}{C_{\text{MEA}}}$$

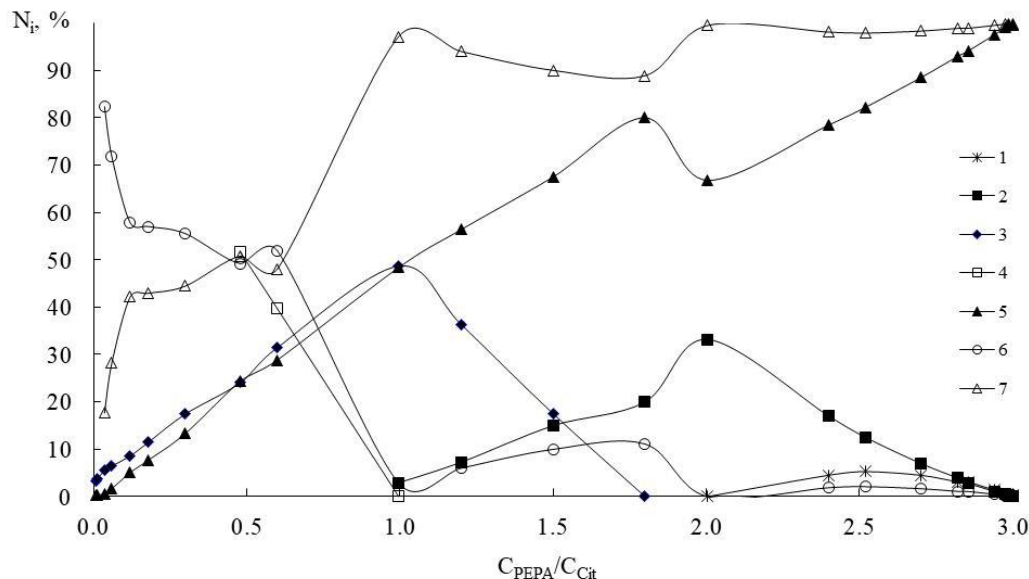


Fig. 7. Ratio of various forms of components in the $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H} - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system as a function of $C_{\text{PEPA}}/C_{\text{Cit}}$ at 293 K. $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – molar fraction

Рис. 7. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H} - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $C_{\text{PEPA}}/C_{\text{Cit}}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – мольна частка

$$N_1 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_2 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_3 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\text{Cit}}}; N_4 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\text{Cit}}}; N_5 = \frac{(k+1)(C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIIb}} + C_{\text{IVb}})}{C_{\text{Cit}}};$$

$$N_6 = \frac{[\text{NH}_3^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_k\text{H}]}{C_{\text{PEPA}}}; N_7 = \frac{C_{\text{Ib}} + 2 \cdot C_{\text{IIIb}} + 3 \cdot C_{\text{IVb}}}{C_{\text{PEPA}}}$$

На відміну від розчинів із МЕА, для систем РЕРА – Н₃Сіт – Н₂О (рис. 7) за співвідношення РЕРА : Н₃Сіт = (0.1÷1.0) : 1.0 утворюється лише іонний асоціат **Ib**. Збільшення вмісту РЕРА у водному розчині Н₃Сіт призводить до накопичення дигідроцитрат іонів (крива 3) та зв'язування останніх в іонний асоціат **Ib** (криві 5 і 7) аж до $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} = 0.99$ (рН < 3.00) за рівнянням (15), що супроводжується пониженням відносного вмісту амонієвого катіону РЕРА (крива 6). Подальше додавання поліаміну (до $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 2.00$) призводить до зміщення рівноваги (9), на що вказує накопичення гідроцитрат іонів (крива 2) за рахунок дигідроцитратів (крива 3), а також зв'язування РЕРА в іонний асоціат **IIIb**. У

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (+1)^2 + \text{C}_1 \cdot (+1)^2) \quad (25)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N}^+\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2)_k\text{H}] \cdot (+k)^2) \quad (26)$$

Внаслідок зазначеної вище багатокомпонентності іон-молекулярного складу досліджених систем концентраційні

концентраційному діапазоні $2.0 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 3.0$ спостерігається накопичення цитрат іонів (крива 1) та асоціату **IVb** за рахунок гідроцитрат іонів (крива 2) та сполуки **IIIb**. Подібно водним розчинам із МЕА, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат аніони (криві 3, 2, 1 відповідно) у відносних кількостях > 1.0 % знаходяться у концентраційних інтервалах $0.1 \leq C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 1.8$, $0.6 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 2.9$ та $2.0 < C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 3.0$ відповідно; мольна частка вільної Н₃Сіт > 1.0 % за умови $C_{\text{РЕРА}}/C_{\text{Сіт}} < 1.0$.

Іонна сила досліджуваних розчинів із МЕА та РЕРА визначається виразами (25) і (26) відповідно.

залежності іонної сили (наприклад, рис. 8) мають складний характер.

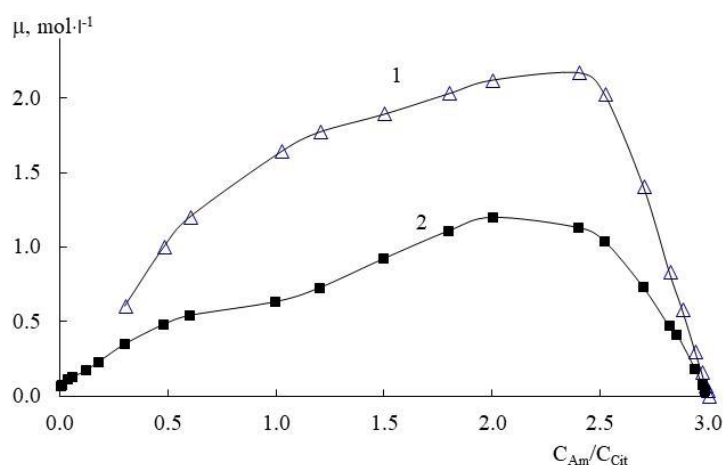


Fig. 8. Am – Н₃Сіт – Н₂О solutions ionic strength concentration dependence at 293 K.

Рис. 8. Концентраційна залежність іонної сили розчинів

Am – Н₃Сіт – Н₂О при 293 К.

Am: МЕА (1) і РЕРА (2); C_{Cit} = 1.0 М.

Із підвищенням співвідношення $C_{\text{Am}}/C_{\text{Cit}}$ в областях утворення катіон-молекулярного комплексу **IIa**, іонних асоціатів **Ib**, **IIIa** та **IIIb** значення μ зростають, а квартету **IVa** і асоціату **IVb**, навпаки, спадають (рис. 8). Положення зламів на кривих $\mu = f(C_{\text{Am}}/C_{\text{Cit}})$ співпадають зі зламами на кондуктометричних кривих (рис. 4)

Розраховано концентраційні константи утворення катіон-молекулярного комплексу

$$p\beta_{\text{III}} = A_i + B_i \mu \quad (27)$$

та іонних асоціатів. В умовах експерименту негативні десяткові логарифми зазначених констант утворення ($p\beta_i$) < -0.4. Залежності $p\beta_{\text{III}}$ від іонної сили розчинів (μ , М) мають лінійний характер і описуються рівнянням (27), параметри якого представлені в табл. 4. Концентраційна залежність $p\beta_{\text{IV}} = f(\mu)$ має складніший характер і описується рівнянням (28), параметри якого наведено в табл. 5.

$$p\beta_{IV} = A_i + B_i \cdot \mu^{0.5} + C_i \cdot \mu \quad (28)$$

Аналогічно [16; 23; 24] коефіцієнти A_i у рівняннях (27) та (28) є від'ємними десятковими логарифмами умовних термодинамічних констант β_{III} та β_{IV} . Відносна стійкість сполук **IIa** (при 298 ÷ 313 К), **IIIa** та **IVa** (при 293 ÷ 313 К) практично не залежить від температури (на відміну від **IIb**, **IIIb** та **IVb**), а катіон-молекулярних комплексів **IIa** та **IIb** (на відміну від асоціатів **IIIa**, **IIIb**, **IVa** та **IVb**) ще й від співвідношення компонентів у

розчинах. Константи утворення асоціатів **IIIa** та **IIIb** пов'язані із вмістом MEA і PEPA відповідно у водних розчинах H_3Cit антибатними залежностями, а сполук **IVa** та **IVb** – симбатними. Підвищення температури в області 293 ÷ 308 К призводить до послаблення зв'язків у катіон-молекулярному комплексі **IIb**. Чітких температурних залежностей відносною стійкості асоціатів **IIIb**, **IIIb** та **IVb** не виявлено.

Таблиця 4

Значення $p\beta$ для катіон-молекулярного комплексу **IIa** і асоціату **Ib** та параметри рівняння (27)

Table 4

T, K	$p\beta_{IIa}$ ($p\beta_{IIb}$)	C_{Am}/C_{Cit}	$p\beta_{III}$			C_{Am}/C_{Cit}
			A_i	B_i	R^2	
			MEA – H_3Cit – H_2O			
293	-0.51±0.23	0.48 ÷ 0.60	-3.82	1.46	0.9984	1.00 ÷ 1.80
298	-0.41±0.07	0.48 ÷ 0.60	-6.07	3.65	0.9991	1.00 ÷ 1.80
303	-0.56±0.08	0.30 ÷ 0.60	-6.02	3.61	0.9995	1.00 ÷ 1.80
308	-0.48±0.07	0.48 ÷ 0.60	-6.25	3.83	0.9982	1.00 ÷ 1.80
313	-0.55±0.13	0.48 ÷ 0.60	-6.02	3.60	0.9992	1.00 ÷ 1.80
PEPA – H_3Cit – H_2O						
293	-7.20±0.08	0.06 ÷ 0.60	-8.24	6.54	0.9226	1.00 ÷ 1.80
298	-6.81±0.30	0.06 ÷ 0.60	-5.82	3.21	0.9801	1.00 ÷ 1.80
303	-6.67±0.23	0.06 ÷ 0.60	-8.07	6.30	0.9268	1.00 ÷ 1.80
308	-6.26±0.05	0.06 ÷ 0.60	-7.67	5.73	0.9465	1.00 ÷ 1.80
313	-6.55±0.07	0.06 ÷ 0.60	-8.37	6.77	0.936	1.00 ÷ 1.80

Таблиця 5

Параметри рівняння (28)

Table 5

T, K	Equation (28) parameters			R^2	C_{Am}/C_{Cit}
	$-A_i$	B_i	$-C_i$		
MEA – H_3Cit – H_2O					
293	12.46	16.13	8.02	0.9969	2.00 ÷ 3.00
298	12.44	16.08	7.99	0.9969	2.00 ÷ 3.00
303	12.51	16.30	8.17	0.9968	2.00 ÷ 3.00
308	12.48	16.23	8.11	0.9968	2.00 ÷ 3.00
313	12.44	16.05	7.95	0.9970	2.00 ÷ 3.00
PEPA – H_3Cit – H_2O					
293	12.87	15.83	8.13	0.9957	2.00 ÷ 3.00
298	13.34	18.33	11.57	0.9613	2.00 ÷ 3.00
303	13.62	19.81	12.77	0.9985	2.00 ÷ 3.00
308	12.95	15.98	8.30	0.9975	2.00 ÷ 3.00
313	13.24	16.89	9.11	0.9966	2.00 ÷ 3.00

Висновки

Таким чином, визначено вплив природи аміну і температури на йон-молекулярний склад систем H_3Cit – Am – H_2O , їхню йонну силу, електрохімічну поведінку та структурні характеристики. Виявленні чинники (співвідношення компонентів та температура), які впливають на константи утворення катіон-молекулярних комплексів та йонних асоціатів в указаних системах. У

подальшому планується більш детальне вивчення «активності води» у досліджених розчинах із залучення додаткових фізико-хімічних методів дослідження.

Отримані результати рекомендується використовувати для оцінки буферних властивостей досліджених в даній роботі розчинів, а також у розробці хемосорбентів на їх основі.

References

- [1] Apelblat, A., Korin, E., Manzurolo, E. (2013). Thermodynamic properties of aqueous solutions with citrate ions. Compressibility studies in aqueous solutions of citric acid. *J. Chem. Thermodyn.* 64, 14–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.04.017>
- [2] Rodnikova, M.N., Agayan, G.M., Balabaev, N.K. (2019). Description of the spatial networks of hydrogen bonds in liquids by topological methods. *J. Mol. Liq.* 283, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.090>
- [3] Kutus, B., Dudás, C., Friesen, S., Peintler, G., Pálínkó, I., Sipos, P., Buchner, R. (2020). Equilibria and Dynamics of Sodium Citrate Aqueous Solutions: The Hydration of Citrate and Formation of the Na_3Cit^0 Ion Aggregate. *J. Phys. Chem. B.* 124(43), 9604–9614. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06377>
- [4] Lounev, I.V., Rodnikova, M.N., Razumova, A.B., Melnikova T.A. (2023). Mobility of aliphatic amino-alcohols molecules in aqueous solutions investigated by broadband dielectric spectroscopy. *J. Mol. Liq.* 387, 122674. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122674>
- [5] Legkov, S.A., Bondarenko, G.N., Kostina, J.V., Novitsky, E.G., Bazhenov, S.D., Volkov, A.V., Volkov, V.V. (2023). Structural Features of Monoethanolamine Aqueous Solutions with Various Compositions: A Combined Experimental and Theoretical Study Using Vibrational Spectroscopy. *Mol.* 28(1), 403. <https://doi.org/10.3390/molecules28010403>
- [6] Patyar, P., Kaur, G. (2022). Molecular interactions of glycine and L-alanine + citrate buffer solutions at different temperatures: Volumetric, viscometric, and FTIR approach. *Indian J. Chem.* 61(5), 482–495. <https://doi.org/10.56042/ijc.v61i5.63636>
- [7] Apelblat, A. (2014). *Citric acid*. Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11233-6>
- [8] Del Pino, I.G., Constanso, I., Mourín, L.V., Safont, C.B., Vázquez P.R. (2013). Citric/citrate buffer: an effective antiglycolytic agent. *Clinical Chem. Lab. Med.* 51(10), 194–204. <https://doi.org/10.1515/cclm-2012-0735>
- [9] Sun, Z., Zhou, Y., Jia, S., Wang, Y., Jiang, D., Zhang, L. (2021). Enhanced SO_2 Absorption Capacity of Sodium Citrate Using Sodium Humate. *Catalysts.* 11(7), 865. <https://doi.org/10.3390/catal11070865>
- [10] Ennan, A.A.-A., Khoma, R.E., Dlubovskii, R.M., Zakharenko, Yu.S., Bienkovska, T.S., Knysh, I.M. (2022). [Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents for respiratory purpose]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 27(1), 5–30. (in Ukrainian). [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
- [11] Bienkovska, T., Khoma, R., Vatrál, O., Dlubovskii, R.M., Vodzinskii, S.V., Menchuk, V.V. (2022). Impregnated fibrous chemisorbents for the colorimetric detection of ammonia. *Ukr. Chem. J.*, 88(12), 175–188. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.175-188>
- [12] Wang, J., Huang, W., Xu, H., Cui, P., Qu, Z., Yan, N. (2023). High-efficient cyclic absorption of sulfur dioxide in Na-Mg- Ci^{3-} compound system for wet flue gas desulfurization. *Sep. Purif. Technol.* 320, 124138
- [13] Fiume, M.M., Heldreth, B.A., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, C.D., Liebler, D.C., Marks, J.G., Shank, R.C., Slaga, T.J., Snyder, P.W., Andersen, F.A. (2015). Safety Assessment of Ethanolamine and Ethanolamine Salts as Used in Cosmetics. *Int. J. Toxicol.* 34(2), 84S–98S. <https://doi.org/10.1177/1091581815596439>
- [14] Baudot, A., Cacela, C., Daurte, M.L., Fausto, R. (2002). Thermal study of simple amino-alcohol solutions. *Cryobiol.* 44(2), 150–160. [https://doi.org/10.1016/s0011-2240\(02\)00017-2](https://doi.org/10.1016/s0011-2240(02)00017-2)
- [15] Yasui, K., Uegaki, M., Shiraki, K., Ishimizu, T. (2010). Enhanced solubilization of membrane proteins by alkylamines and polyamines. *Protein Sci.* 19, 486–493. <https://doi.org/10.1002/pro.326>
- [16] Khoma, R.E., Ennan, A.A., Dlubovskii, R.M., Ishkov, Yu.V., Bienkovska, T.S., Rakhmitskaya, E.M. (2021). Equilibrium Processes in $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ Solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 91(4), 583–592. <https://doi.org/10.1134/s1070363221040010>
- [17] Orzechowski, K., Pajdowska, M., Przybylski, J., Gliński, J., Kołodziej, H.A. (2000). Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine + propionic acid system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2(20), 4676–4681. <https://doi.org/10.1039/B005434H>
- [18] Burakowski, A., Gliński, J. (2014). Ultrasonic and Densimetric Titration Applied for Acid-base Reactions. *Anal. Sci.* 30(8), 793–798. <https://doi.org/10.2116/analsci.30.793>
- [19] Ziemer, S.P., Niederhauser, T.L., Merkle, E.D., Price, J.L., Sorenson, E.C., McRae, B.R., Patterson, B.A., Origlia-Luster, M.L., Woolley E.M. (2006). Thermodynamics of proton dissociations from aqueous glycine at temperatures from 278.15 to 393.15 K, molalities from 0 to 1.0 mol·kg⁻¹, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of glycine, glycinium chloride, and sodium glycinate. *J. Chem. Thermodyn.* 38(4), 467–483. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.06.017>
- [20] Khoma, R.E., Ennan, A.A.-A., Dlubovskii, R.M., Bienkovskaya, T.S. (2021). [Buffer solutions based on taurine]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 26(1), 48–64. (in Ukrainian). [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146)
- [21] de Cássia da Silva, R., Cavalheiro, É.T.G. (2015). Synthesis, characterization, and thermal analysis of alginate and monoethanolamine product. *J. Therm. Anal. Calorim.* 120(1), 855–862. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3948-3>
- [22] Bone, D.P., Shannon, E.L. (1991). *Effects of Order of Mixing and Solute Interactions on the "Water Activity" of Concentrated Solutions*. In: Levine H., Slade L. (eds) *Water Relationships in Foods. Advances in Experimental Medicine and Biology*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0664-9_18
- [23] Khoma, R.E., Bienkovska, T.S., Osadchii, L.T., Ishkov, Yu.V. (2023). [Citric acid – sodium citrate – water solutions acid-base and electrochemical behavior]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 28(2), 33–42. (in

- Ukrainian). [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600)
- [24] Khoma, R.E. (2019). *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Abstract of Doctor's degree dissertation. Kyiv. (in Ukrainian)
- [25] Zhang H., Lu C.-T., Lu J.-G., Gao L., Hai G.-P., Tang Y.-Q., Chen L.-X., Hua A.-C., Wang L.-J. (2014). Density, Viscosity and Excess Molar Volume of the Aqueous Ionic Liquid Tris(monoethanolamine) Citrate at 293.15–323.15 K. *J. Solution Chem.* 43, 2117–2132. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0270-4>