

УДК 541.13:547.436.3

**Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>, О. М. Чеботарьов<sup>1</sup>, Л. С. Бudyко<sup>1</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

## БУФЕРНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ГЛІЦИНУ

Здійснено рН-метричне дослідження кислотно-основної взаємодії в системах гліцин – NaOH – H<sub>2</sub>O та гліцин – моноетаноламін – H<sub>2</sub>O в температурному інтервалі 293 – 313 К. Розраховані концентраційні константи дисоціації за другим ступенем амінометанкарбонової кислоти (Gly) в ізоелектричній точці та визначені температурні залежності  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  та  $\Delta S$  вказаного процесу в ізоелектричній точці ( $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$  М) в області 293 – 313 К. Відзначено ентальпійно-ентропійну компенсацію, для якої ізотермодинамічна температура дорівнює 303 К. Визначено границі рН буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності вказаних систем. Встановлено, що зони ефективної буферної дії водних розчинів Gly дозволяють підтримувати кислотність в області фізіологічних значень рН та інтервалі температур 308–313 К.

**Ключові слова:** гліцин, водні розчини, термодинаміка дисоціації, буферна ємність.

Амінометанкарбонова кислота (амінооцтова кислота, гліцин, Gly), її похідні широко використовуються в хімічному аналізі, біохімічних дослідженнях у складі буферних розчинів для підтримки рН [1-3]. Gly використовується як добавка, що поліпшує кінетичні та захисні властивості хемосорбентів кислих газів (CO<sub>2</sub> та SO<sub>2</sub>) [4–7]. Гліцинові буферні системи використовуються при вірусологічних дослідженнях (рН = 2,8 [8]; рН = 9,5 [2]); дослідженні адсорбції ДНК на SiO<sub>2</sub> (рН = 5) [9]; в амперометрії (рН = 4,0 ÷ 9,0) [10]; дослідженні активності фосфатази (рН = 9,5) [11]; регенерації графітових електродів [12]; біомедичному контролю [13, 14]; електрофорезі [15]. Відомі дані про температурну залежність кислотно-основної дисоціації Gly, а також про співвідношення Gly : HCl і Gly : NaOH для приготування буферних розчинів з певними значеннями рН [1, 16]. Однак в літературі немає даних про буферну ємність зазначених розчинів та її залежність від температури.

З метою встановлення границь рН буферної дії та оцінки буферної ємності розчинів Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O, Gly – HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O було проведено рН-метричне дослідження їх поведінки в інтервалі температур 293 – 313 К.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували Gly, моноетаноламін (МЕА) та NaOH кваліфікації «ч.д.а.» без додаткового очищення.

Для приготування досліджуваних розчинів використовували дистильовану воду, що не містить розчиненого молекулярного кисню та оксиду вуглецю (IV). При підготовці дистилату крізь нього продували азот (попередньо очищений пропусканням крізь лужний розчин пірогаллолу та прожарений хлорид кальцію) або попередньо воду кип'ятили протягом кількох годин.

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою іоніміру універсального ЭВ-74 та рН-метра типу рН-150М. Точність вимірювання показника рН складала  $\pm 0,05$  одиниць (ЭВ-74) та  $\pm 0,02$  одиниць (рН-150М). Калібровку іоніміру здійснювали за допомогою стандартних буферних розчинів, які готували із стандарт-титрів для «рН-метрії» ГОСТ 8.135-74.

Для встановлення кислотно-основних характеристик систем Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O та Gly – MEA – H<sub>2</sub>O через кожні п'ять градусів в інтервалі 293 – 313 К було проведено рН-метричне титрування 0,01 М водного розчину Gly 0,1 М водними розчинами NaOH та MEA при 298-313 К (рис. 1).

На основі експериментальних даних (рис. 1), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (1), (2), матеріальний баланс по Gly (3) і умову електронейтральності (4), розраховано іон-молекулярний склад систем Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O в області 293 – 313 К (наприклад, рис. 2), подібно системам з амінометансульфоновою кислотою (AMSA) та її N-алкілованими похідними [17–19].

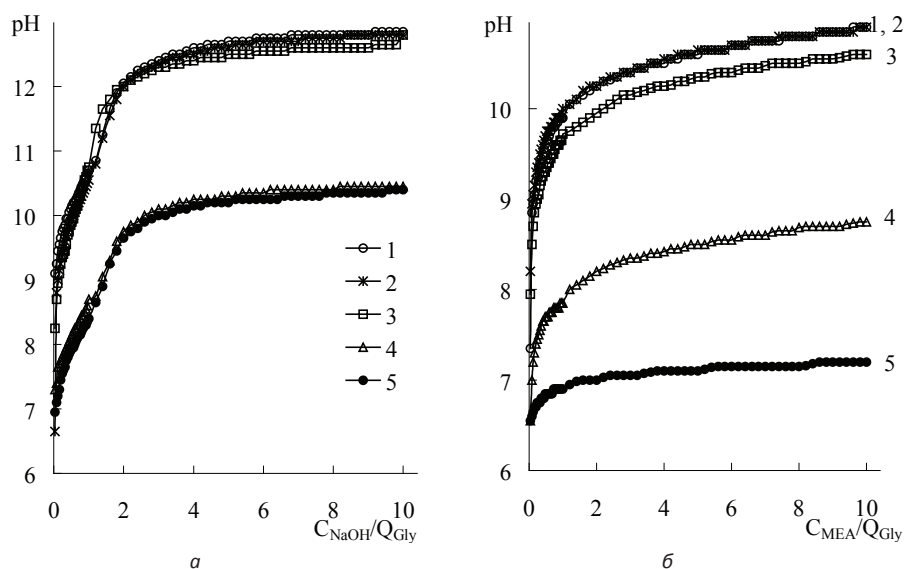
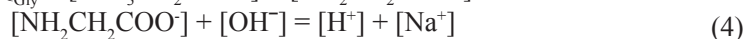
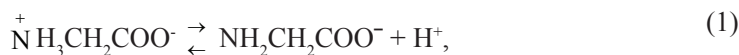


Рис. 1. рН-метричні криві титрування водного розчину Gly водними розчинами NaOH (а) MEA (б).  $V_{\text{Gly}}^0 = 25$  мл;  $C_{\text{Gly}}^0 = 0,01$  М;  $C_{\text{NaOH}}^0 = 0,1$  М;  $C_{\text{MEA}}^0 = 0,1$  М. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.



Згідно з отриманими даними (рис. 2), Gly у водних розчинах існує при  $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} < 0,5$  переважно у вигляді цвіттер-іону (крива 2). Вміст аніону  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (крива 1) прямо пропорційний відношенню  $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$  відповідно до рівняння (5), параметри якого наведені в табл. 1.

$$N_1 = A_i \cdot C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} \quad (5)$$

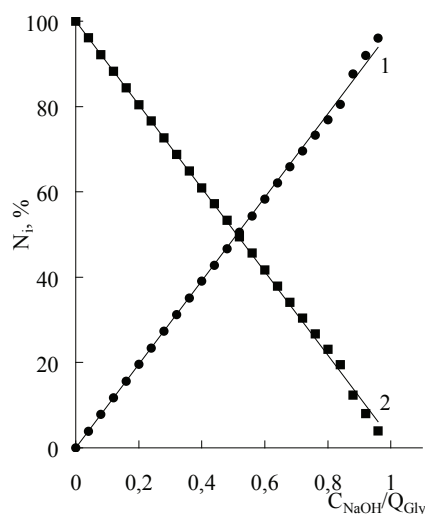


Рис. 2. Діаграми часткового розподілу різних форм у системі Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O у залежності від  $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$  при 293 К.  $N_1$  – мольна частка  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (1) та  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$  (2) відносно загального вмісту Gly.

Використовуючи отримані дані (рис. 1), були розраховані константи іонізації Gly (6). Враховуючи те, що коефіцієнт  $A_i$  рівняння (5) мало залежить від температури (значення коливаються в межах  $98,68 \div 99,99$ ), то можна сказати, що визначальним у значеннях  $K_{\text{Gly}}$  (також і  $pK_{\text{Gly}}$ ) є рН системи Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O (рис. 1).

$$K_{\text{Gly}} = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]} \quad (6)$$

Для порівняння сили Gly при різних температурах були обрані значення їх  $pK_{\text{Gly}}$  в ізоелектричній точці при  $\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]} = 1$  (табл. 2).

Слід зазначити, що при цих умовах іонна сила ( $\mu$ , М) всіх досліджуваних систем (рис. 1) дорівнює  $4,94 \cdot 10^{-3}$  М. З підвищенням температури сила Gly в ізоелект-

ричній точці підвищується. Зона ефективної буферної дії розчину ( $pH_{буф}$ ) лежить в

області рН, при якій  $\frac{1}{10} \leq \frac{[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} \leq \frac{10}{1}$  [20] (табл. 2).

Таблиця 1

Значення параметрів у рівнянні (5)  
( $r^2$  – коефіцієнт вірогідності апроксимації;  $n$  – число точок)

T, K	$A_i$	$r^2$	n
293	97,76	0,9991	24
298	98,74	0,9995	24
303	98,68	0,9993	24
308	99,98	0,9998	24
313	99,99	0,9997	24

На основі оцінки границь рН буферної дії систем Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O та Gly – MEA – H<sub>2</sub>O (табл. 2) виявлено, що за допомогою Gly можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН (6,8 – 7,8) в області температур 308 – 313 К.

Таблиця 2

Кислотно-основні характеристики водних розчинів  
амінометанкарбоненої кислоти в інтервалі температур 293 – 313 К

T, K	$pK_a^*$	$pH_{буф}^{**}$	
		Gly – NaOH – H <sub>2</sub> O	Gly – MEA – H <sub>2</sub> O
293	10,15	9,25 ÷ 10,60	8,85 ÷ 9,95
298	9,94	8,90 ÷ 10,40	8,95 ÷ 9,90
303	9,58	9,10 ÷ 10,55	8,50 ÷ 9,65
308	8,75	7,40 ÷ 8,95	7,20 ÷ 7,85
313	7,92	7,10 ÷ 8,30	6,65 ÷ 6,90

\*значення  $pK_a$  розраховано в ізоелектричній точці

\*\*  $pH_{буф}$  – інтервал рН буферної дії.

Залежності  $pK_{Gly} = f(T)$  (табл. 2) описуються рівнянням (7). Відповідно до [21], значення термодинамічних функцій для процесу кислотно-основної дисоціації Gly (1) можуть бути отримані рішенням рівнянь (8) – (10).

$$pK_{Gly} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T, \quad (7)$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \quad (8)$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \quad (9)$$

$$\Delta S = \ln(10) \cdot R \cdot (B_i - 2 \cdot C_i \cdot T) \quad (10)$$

де  $\Delta G$  – зміна енергії Гіббса, Дж/моль;  $\Delta H$  – зміна ентальпії, Дж/моль;  $\Delta S$  – зміна ентропії, Дж/моль·К;  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)).

Таблиця 3

Значення параметрів рівняння (7),  $T_{extr.}$  та  $pK_{extr.}$

$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$C_i \pm \Delta C_i$	$r^2$	$T_{extr.}, K$	$pK_{extr.}$
$-13600 \pm 21500$	$-941 \pm 142$	$-1,60 \pm 0,24$	0,997	291,9	8,94

Шляхом обробки вищенаведених даних з використанням рівнянь (8) – (10) встановлено, що отримані значення термодинамічних функцій дисоціації Gly знаходяться в області температур 293 – 313 К (рис. 3, 4). Згідно з розрахунковими даними (рис. 3), функціональна залежність  $\Delta G = f(T)$  для Gly проходить через максимум (подібно N-алкілованим похідних AMSA [22]). Розв’язування рівняння (11) дозволяє розрахувати температуру ( $T_{extr.}, K$ ) [3], при якій константа дисоціації кислоти набуває екстремального значення, а  $\Delta H$  – нульового (табл. 3).

$$T_{extr.} = \sqrt{\frac{A_i}{C_i}} \quad (11)$$

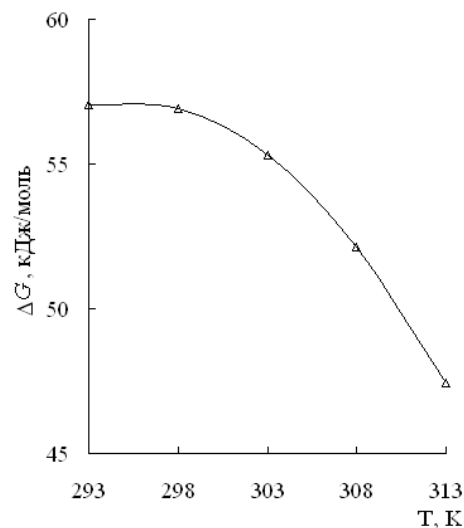


Рис. 3. Температурна залежність енергії Гіббса дисоціації Gly в ізоелектричній точці при  $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3} M$ .

Для Gly розраховані значення  $T_{extr}$  (табл. 3) знаходяться у межах нормально-го діапазону температур рідкого стану води, що характерно для більшості слабких кислот [3, 22]. Крім того, значення  $T_{extr}$  для Gly знаходиться поблизу кімнатної температури (~ 292 К), що характерно для гомологічного ряду карбонових кислот (C1 – C4) [3] і для N-алкілованих похідних AMSA (~ 293 К) [22].

У даній роботі для обробки використані дані експерименту, в якому для створення іонної сили фонові електроліти додатково не вводилися; для розрахунків значення  $pK_a$  на нульову іонну силу не екстраполювалися (на відміну від [1, 3, 21, 23, 24]); використовувалися значення  $pK_a$  в ізоелектричній точці при постійній  $\mu$  подібно [22]. Очевидно, у зв'язку з цим абсолютні значення ентальпії та ентропії дисоціації Gly (рис. 4) у десятки разів більші абсолютних значень ентальпій та ентропій дисоціації інших амінокарбонових кислот, наведених в [1, 23]. Процес дисоціації Gly в ізоелектричній точці ендотермічний в області температур 293 – 313 К (рис. 4a).

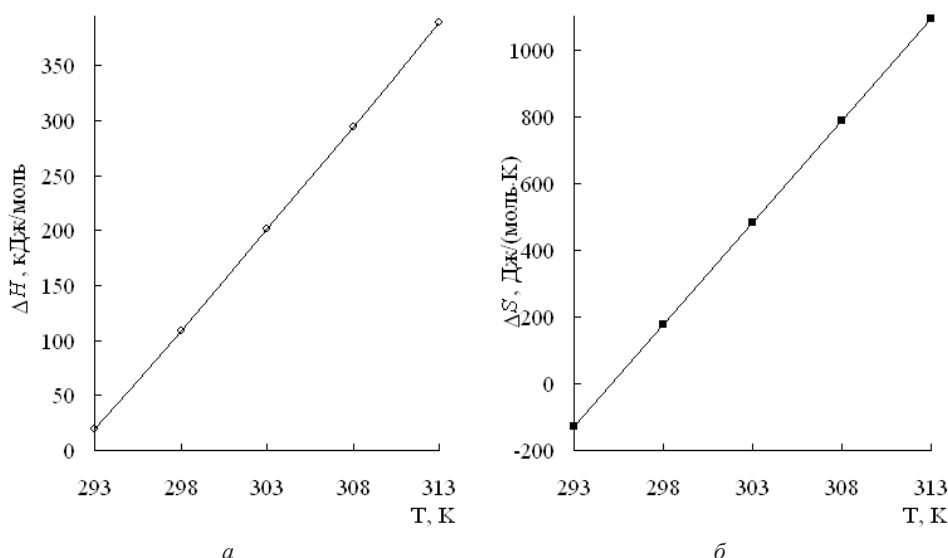


Рис. 4. Температурні залежності ентальпії (а) і ентропії (б) дисоціації Gly в ізоелектричній точці при  $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$  М.

Як і для багатьох фізико-хімічних процесів [25 – 27], у разі дисоціації Gly спостерігається ентальпійно-ентропійна компенсація. Компенсаційний ефект виражається рівнянням (12).

$$\Delta H = \alpha_i + T_{iso} \cdot \Delta S \quad (12)$$

Згідно з отриманими даними, «ізотермодинамічна температура» ( $T_{iso}$ ) для Gly, подібно AMSA та її N-алкілованим похідним дорівнює 303 К. Вільний член ( $\alpha_i$ ) у рівнянні (12) дорівнює 56,8 кДж/моль.

Буферна ємність розчину ( $\beta$ , М) визначається числом еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати до одного літру даного розчину для того, щоб змінити рН на одиницю [20]:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \quad (13)$$

де  $dC$  – число молей доданої основи ( $\text{OH}^-$ ), що спричинило численно рівне збільшення концентрації основи ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) за рахунок присутньої у розчині спряженої кислоти ( $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), згідно:



За даними, поданим на рис. 1, залежності  $C_{\text{NaOH}} = f(\text{pH})$  та  $C_{\text{MEA}} = f(\text{pH})$  описуються рівняннями виду (15) і (16), параметри яких наведено у табл. 4 та 5, відповідно.

$$C_{\text{NaOH}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 \quad (15)$$

$$C_{\text{MEA}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 \quad (16)$$

Аналізуючи дані табл. 3 та 4, слід зазначити, що для вивчених систем константи рівнянь (15) та (16)  $A_i$ ,  $B_i$  та  $C_i$  пов'язані між собою залежностями (17) – (23).

$$\begin{aligned} C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} &\leq 1,0 \\ B_i &= -4160 - 23,2 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} 1,0 &\leq C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} \leq 4,2 \\ B_i &= -289 - 16 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (18)$$

$$C_i = 3030 + 6190 \cdot A_i; r^2 = 0,953 \quad (19)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{MEA}}/Q_{\text{Gly}} &\leq 1,0 \\ B_i &= 536 - 31,3 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (20)$$

$$C_i = -7130 + 242 \cdot A_i; r^2 = 0,996 \quad (21)$$

$$\begin{aligned} 1,0 &\leq C_{\text{MEA}}/Q_{\text{Gly}} \leq 4,2 \\ B_i &= 24,9 - 30,3 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (22)$$

$$C_i = -127 - 748 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \quad (23)$$

Шляхом диференціювання рівнянь (15) і (16) отримали вирази для визначення буферної ємності у системах Gly – NaOH –  $\text{H}_2\text{O}$  (рівняння 24) та Gly – MEA –  $\text{H}_2\text{O}$  (рівняння 25)

$$\beta = \frac{dC_{\text{NaOH}}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH} \quad (24)$$

$$\beta = \frac{dC_{\text{MEA}}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH} \quad (25)$$

Отримані результати представлено на рис. 5 – 8.

Таблиця 4  
Параметри рівняння (15) для системи Glу – NaOH – H<sub>2</sub>O

$C_{NaOH}/C_{Gl} \leq 1,0$						$1,0 \leq C_{NaOH}/C_{Gl} \leq 4,2$					
	$A_i \cdot 10^2$	$B_i \cdot 10^2$	$C_i \cdot 10^3$	$R^2$	$A_i$	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	$R^2$			
293	14,3 ± 2,5	-3,41 ± 0,51	2,02 ± 0,25	0,9944	1,08 ± 0,13	-1,90 ± 0,23	0,851 ± 0,096	0,9789			
298	14,5 ± 0,8	-3,41 ± 0,17	2,01 ± 0,09	0,9985	1,12 ± 0,16	-1,99 ± 0,27	0,891 ± 0,116	0,9703			
303	2,63 ± 0,48	-0,884 ± 0,221	0,677 ± 0,113	0,9955	2,55 ± 0,24	-4,43 ± 0,41	1,93 ± 0,17	0,9894			
308	6,38 ± 0,87	-2,21 ± 0,71	1,83 ± 0,44	0,9908	0,726 ± 0,128	-1,60 ± 0,26	0,896 ± 0,141	0,9763			
313	15,9 ± 1,3	-4,65 ± 0,35	3,42 ± 0,02	0,9969	0,484 ± 0,099	-1,09 ± 0,21	0,629 ± 0,114	0,9854			

Таблиця 5  
Параметри рівняння (16) для системи Glу – MEA – H<sub>2</sub>O

$C_{MEA}/C_{Gl} \leq 1,0$						$1,0 \leq C_{MEA}/C_{Gl} \leq 4,2$					
	$A_i \cdot 10$	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	$R^2$	$A_i$	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	$R^2$			
293	4,48 ± 0,42	-1,02 ± 0,09	0,58 ± 0,05	0,9935	3,13 ± 0,69	-6,42 ± 1,36	3,30 ± 0,66	0,9926			
298	8,57 ± 0,12	-1,88 ± 0,21	1,03 ± 0,01	0,9830	2,22 ± 0,78	-4,64 ± 1,51	2,44 ± 0,73	0,9873			
303	4,92 ± 0,25	-1,14 ± 0,09	0,66 ± 0,05	0,9946	3,06 ± 0,68	-6,41 ± 1,36	3,37 ± 0,68	0,9902			
308	14,7 ± 1,9	-4,00 ± 0,55	2,72 ± 0,35	0,9756	3,87 ± 0,51	-9,78 ± 1,22	6,20 ± 0,74	0,9940			
313	42,1 ± 5,1	-12,7 ± 1,5	9,54 ± 1,09	0,9965	20,2 ± 6,2	-58,8 ± 7,8	42,7 ± 2,6	0,9918			



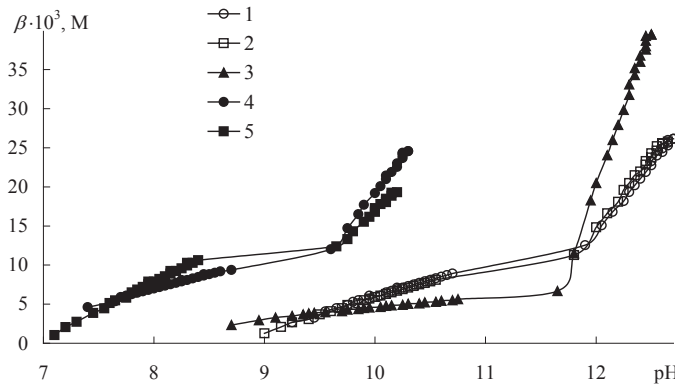


Рис. 5. Залежності  $\beta = f(\text{pH})$  у системі Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

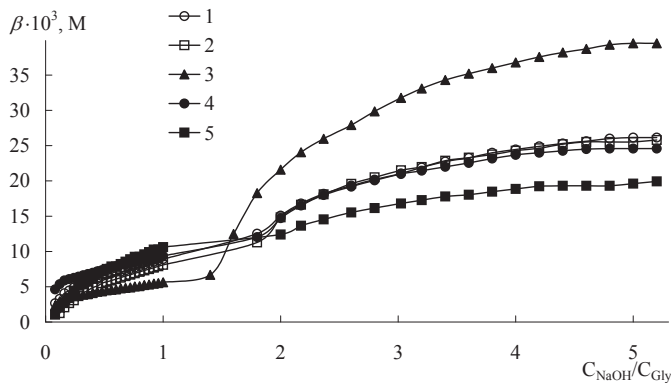


Рис. 6. Концентраційні залежності буферної ємності у системі Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

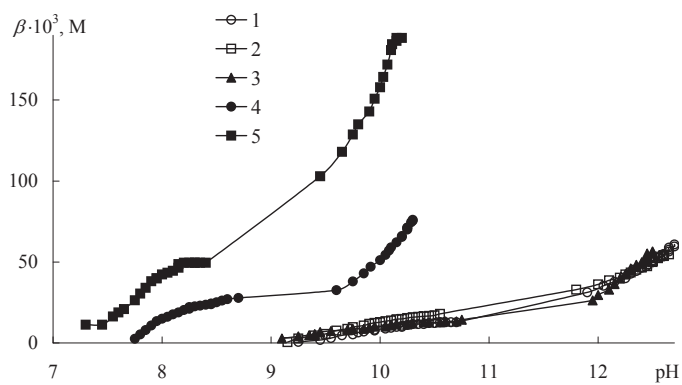


Рис. 7. Залежності  $\beta = f(\text{pH})$  у системі Gly – MEA – H<sub>2</sub>O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

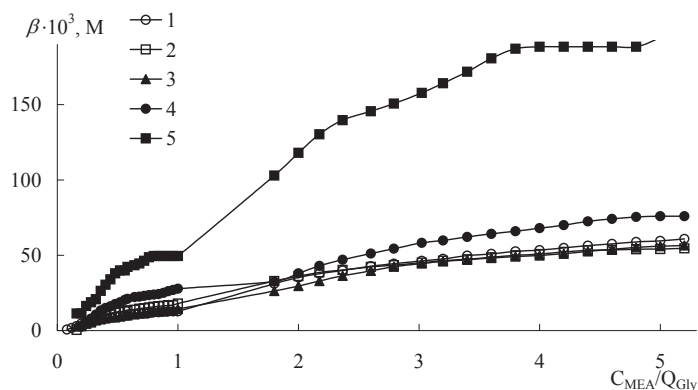


Рис. 8. Концентраційні залежності буферної ємності у системі Gly – MEA – H<sub>2</sub>O.  
Т, К: 293 – 1; 298– 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Аналізуючи дані, наведені на рис. 5 – 8, необхідно відмітити таке. Буферну ємність систем Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O та Gly – MEA – H<sub>2</sub>O можна варіювати в межах  $1 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2}$  М та  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$  М, відповідно, змінюючи співвідношення  $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$  ( $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{MEA}}$ ) та температуру.

Отримані дані щодо буферної ємності систем Gly – NaOH – H<sub>2</sub>O та Gly – MEA – H<sub>2</sub>O (рис. 5 – 8) можуть бути використані в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях, а дані щодо кислотності досліджених розчинів – при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих газів (CO<sub>2</sub> та SO<sub>2</sub>).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M.* Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2002. – Vol. 31, N. 2. – P. 231-370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>.
2. *Ruan J., Sun C.J., Chen F., Zhou C., Li Y.Q., Liu Y.P., Li Y.X.* Capillary Electrophoresis-Based Detection for Foodborne Enteroviruses in Vegetable Samples // *Chromatogr.* – 2015. – Vol. 78, N 17-18. – P. 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2931-x>
3. *Hunter K.A.* Acid-base Chemistry of Aquatic Systems. – Dunedin, 1998. – P. 51-52.
4. *Benamor A., Al-Marri M.J., Khraisheh M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P.* Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 33. – P. 186-195. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.04.063>
5. *Thee H., Nicholas N.J., Smith K.H., da Silva G., Kentish S.E., Stevens G.W.* A kinetic study of CO<sub>2</sub> capture with potassium carbonate solutions promoted with various amino acids: Glycine, sarcosine and praline // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* – 2014. – Vol. 20. – P. 212-222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.027>
6. Патент України на корисну модель UA 113021, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322. Заявл. 10.06.2016. Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1
7. Патент України на корисну модель UA 115533, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800. Заявл. 15.08.2016. Опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
8. *Shen W.-F., Galula J.U., Chang G.-J.J., Wu H.-C., King C.-C., Chao D.-Y.* Change Improving dengue viral antigens detection in dengue patient serum specimens using a low pH glycine buffer treatment // *J. Microbiol. Immunol. Infection.* – 2017. – Vol. 50, N 2. – P. 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmii.2015.05.008>
9. *Vandevanter P.E., Lin J.S., Zwiang T.J., Nadim A., Johal M.S., Niemi A.* Multiphasic DNA Adsorption to Silica Surfaces under Varying Buffer, pH, and Ionic Strength Conditions. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116, N 19. – P. 5661–5670. <https://doi.org/10.1021/jp3017776>

10. Han J., Zhuo Y., Chai Y.Q., Mao L., Yuan Y.-L., Yuan R. Highly conducting gold nanoparticles–graphene nanohybrid films for ultrasensitive detection of carcinoembryonic antigen. // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85, N 1. – P. 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.036>
11. Puttige K., Nooralabettu K.P. Alkaline Phosphatase Activity during Homogenisation of Hepatopancreatic Tissues of Shrimps using Sodium acetate, KCl solution, Tris-HCl and Glycine – NaOH buffer. // *Intern. J. Sci. Eng. Res.* – 2011. – Vol. 2, N 10. – P. 1-7.
12. Nooredeen N.M., Abd El-Ghaffar M.A., Darwish W.M., Elshereafy E., Radwan A.A., Abbas M.N. Graphene oxide with covalently attached zinc monoamino-phthalocyanine coated graphite electrode as a potentiometric platform for citrate sensing in pharmaceutical preparations // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19, N 7. – P. 2141-2154. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2832-9>
13. Belleville T., Noé G., Huillard O., Thomas-Schoemann A., Vidal M., Goldwasser F., Alexandre J., Blanchet B. A HPLC-fluorescence method for the quantification of abiraterone in plasma from patients with metastatic castration-resistant prostate cancer // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* – 2015. – Vol. 989. – P. 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.03.001>
14. Ramamurthy J., Nd J., Varghese S. Comparison of salivary beta glucuronidase activity in chronic periodontitis patients with and without diabetes mellitus // *J. Clinical Diagnostic Res.* – 2014. – Vol. 8, N 6. – P. ZC19-ZC21. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/8713.4476>
15. Munenobu K., Hase T., Oyoshi T., Yamanaka M. Supramolecular Gel Electrophoresis of Acidic Native Proteins. // *Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 86, N 19. – P. 9924-9929. <https://doi.org/10.1021/ac5026539>
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М.: Химия, 1989. – 448 с.
17. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотетансульфокислота – вода // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
18. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотетансульфокислоты // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
19. Хома Р.Е., Осаочий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминотетансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда // *Вісник ОНУ. Хімія* – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66-75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
20. Urbansky E.T., Schock M.R. Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity // *J. Chem. Educ.* – 2000. – Vol. 77, N 12. – P. 1640-1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
21. Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris (hydroxymethyl) methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50° // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, N 25. – P. 8231-8235. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>
22. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотетансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 К // *Журн. физич. химии*. – 2017. – Т. 91. – С. 79-82. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
23. Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F. Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acids Used in CO<sub>2</sub> Absorption from (293 to 353) K // *J. Chem. Eng. Data*. – 2007. – Vol. 52, N 6. – P. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/jc700275v>
24. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. Thermodynamics of the Second Dissociation Constants (pK<sub>2</sub>) of Piperazine-N,N'-bis-2-hydroxypropanesulfonic Acid (POPSO Sesquisodium Salt) and Associated Thermodynamic Functions from (278.15 to 328.15) K // *J. Biophys. Chem.* – 2014. – Vol. 5, N 4. – P. 143-151. <https://doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
25. Starikov E.B., Norden B. Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data. // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 538. – P. 118-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
26. Ryde U. A fundamental view of enthalpy-entropy compensation // *Med. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 5, N 9. – P. 1324-1336. <https://doi.org/10.1039/C4MD00057A>
27. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламонийных катионов в водных растворах // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)

Стаття надійшла до редакції 15.01.2018

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, А. Н. Чеботарев<sup>1</sup>, Л. С. Бутько<sup>1</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН  
Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

## **БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА**

Осуществлено рН-метрическое исследование кислотно-основного взаимодействия в системах глицин – NaOH – H<sub>2</sub>O и глицин – моноэтаноламин – H<sub>2</sub>O в интервале температур 293 – 313 К. Рассчитаны концентрационные константы диссоциации по второй ступени аминотанкарбоновой кислоты (Gly) в изоэлектрической точке и определены температурные зависимости  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  указанного процесса в изоэлектрической точке ( $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$  М) в области 293 – 313 К. Отмечена энтальпийно-энтропийная компенсация, для которой изотермодинамическая температура равна 303 К. Определены границы рН буферного действия и произведена оценка буферной емкости указанных систем. Установлено, что зоны эффективной буферной действия водных растворов Gly позволяют поддерживать кислотность в области физиологических значений рН и интервале температур 308 – 313 К.

**Ключевые слова:** глицин, водные растворы, термодинамика диссоциации, буферная емкость.

**R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, A. N. Chebotaryov<sup>1</sup>, L. S. Bud'ko<sup>1</sup>, L. T. Osadchiy<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

## **BUFFER SOLUTIONS BASED ON GLYCINE**

The acid-base interaction in the Gly-NaOH-H<sub>2</sub>O and Gly-monoethanolamine (MEA) – H<sub>2</sub>O systems was studied by pH-metric method in the temperature range 293-313 K. The ion-molecular composition of the Gly-NaOH-H<sub>2</sub>O system was calculated, the dissociation concentration constants for the second stage of the Gly at the isoelectric point, and the temperature dependences of  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  of the indicated process at the isoelectrical point ( $\mu = 4.94 \cdot 10^{-3}$  M) in the 293-313 K region were determined. It is shown Gly in aqueous solutions to exist at the ratio  $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}} < 0.5$  mainly in the zwitterion form. The content of the NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> anion is directly proportional to the  $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}}$  ratio.

According to the calculated data, the functional dependence  $\Delta G = f(T)$  for Gly passes through a maximum at  $T_{\text{extr}} \approx 292$  K. The Gly dissociation process in the isoelectric point is endothermic in the temperature range 293 – 313 K. Enthalpy-entropy compensation is noted, for which the isothermodynamic temperature is 303 K, and the free term is 56.8 kJ/mol. The pH limits of the buffer action are determined and the buffer capacity of these systems is estimated. It has been established that effective buffer zones of aqueous solutions of Gly allow to maintain acidity in the physiological pH range and temperature range 308 – 313 K.

It is shown that the buffer capacity of the Gly-NaOH-H<sub>2</sub>O and Gly-MEA-H<sub>2</sub>O systems can be varied within the limits  $1 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2}$  M and  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$  M, respectively, changing the ratio  $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}}$  ( $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{MEA}}$ ) and temperature.

The obtained data on the buffer capacity of the Gly-NaOH-H<sub>2</sub>O and Gly-MEA-H<sub>2</sub>O systems can be used in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, and the acidity data of the solutions studied can simulate for the chemisorption of acid gases (CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>).

**Keywords:** glycine, aqueous solutions, thermodynamics of the dissociation, buffer capacity.

## REFERENCES

- Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. *Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers*. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. vol. 31, no 2, pp. 231-370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>.
- Ruan J., Sun C.J., Chen F., Zhou C., Li Y.Q., Liu Y.P., Li Y.X. *Capillary Electrophoresis-Based Detection for Foodborne Enteroviruses in Vegetable Samples* // Chromatogr. 2015, vol. 78, no 17-18, pp. 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2931-x>
- Hunter K.A. *Acid-base Chemistry of Aquatic Systems*. Dunedin, 1998. pp. 51-52.
- Benamor A., Al-Marri M.J., Khraishah M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. *Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique*. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016, vol. 33, pp. 186-195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
- Thee H., Nicholas N.J., Smith K.H., da Silva G., Kentish S.E., Stevens G.W. *A kinetic study of CO<sub>2</sub> capture with potassium carbonate solutions promoted with various amino acids: Glycine, sarcosine and praline*. Int. J. Greenhouse Gas Control. 2014, vol. 20, pp. 212-222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.027>
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material* Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017. (in Ukrainian)
- Shen W.-F., Galula J.U., Chang G.-J.J., Wu H.-C., King C.-C., Chao D.-Y. *Change Improving dengue viral antigens detection in dengue patient serum specimens using a low pH glycine buffer treatment*. J. Microbiol. Immunol. Infection, 2017, vol. 50, no 2, pp. 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.jmii.2015.05.008>
- Vandeventer P.E., Lin J.S., Zwang T.J., Nadim A., Johal M.S., Niemz A. *Multiphasic DNA Adsorption to Silica Surfaces under Varying Buffer, pH, and Ionic Strength Conditions*. J. Phys. Chem. B. 2012, vol. 116, no 19, pp. 5661-5670. <https://doi.org/10.1021/jp3017776>
- Han J., Zhuo Y., Chai Y.Q., Mao L., Yuan Y.-L., Yuan R. *Highly conducting gold nanoparticles-graphene nanohybrid films for ultrasensitive detection of carcinoembryonic antigen*. Talanta, 2011, vol. 85, no 1, pp. 130-135. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.03.036
- Puttige K., Nooralabettu K.P. *Alkaline Phosphatase Activity durin g Homogenisation of Hepatopancreatic Tissues of Shrimps using Sodium acetate, KCl solution, Tris-HCl and Glycine – NaOH buffer*. Intern. J. Sci. Eng. Res., 2011, vol. 2, no 10, pp. 1-7.
- Nooredeen N.M., Abd El-Ghaffar M.A., Darwish W.M., Elshereafy E., Radwan A.A., Abbas M.N. *Graphene oxide with covalently attached zinc monoamino-phthalocyanine coated graphite electrode as a potentiometric platform for citrate sensing in pharmaceutical preparations*. J. Solid State Electrochem., 2015, vol. 19, no 7, pp. 2141-2154. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2832-9>
- Belleville T., Noé G., Huillard O., Thomas-Schoemann A., Vidal M., Goldwasser F., Alexandre J., Blanchet B. *A HPLC-fluorescence method for the quantification of abiraterone in plasma from patients with metastatic castration-resistant prostate cancer*. J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 2015, vol. 989, pp. 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.03.001>
- Ramamurthy J., Nd J., Varghese S. *Comparison of salivary beta glucuronidase activity in chronic periodontitis patients with and without diabetes mellitus*. J. Clinical Diagnostic Res., 2014, vol. 8, no 6, pp. ZC19-ZC21. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/8713.4476>
- Munenobu K., Hase T., Oyoshi T., Yamanaka M. *Supramolecular Gel Electrophoresis of Acidic Native Proteins*. Anal. Chem., 2014, vol. 86, no 19, pp. 9924-9929. <https://doi.org/10.1021/ac5026539>
- Lur'e Ju.Ju. *Spravochnik po analiticheskoy himii*. Moscow. Himiya, 1989, 448 c. (in Russian)
- Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acid – water system*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
- Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
- Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dluboskiy R.M. *Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66-75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
- Urbansky E.T., Schock M.R. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity*. J. Chem. Educ., 2000, vol. 77, no 12, pp. 1640-1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
- Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. *Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris (hydroxymethyl) methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50°* // J. Am. Chem. Soc. 1973, vol. 95, no 25, pp. 8231-8235. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>

22. Khoma R.E. *Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293-313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76-79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
23. Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F. *Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acids Used in CO<sub>2</sub> Absorption from (293 to 353) K*. J. Chem. Eng. Data., 2007, vol. 52, no 6, pp. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/je700275v>
24. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. *Thermodynamics of the Second Dissociation Constants ( $pK_2$ ) of Piperazine-*N,N'*-bis-2-hydroxypropanesulfonic Acid (POPSO Sesquisodium Salt) and Associated Thermodynamic Functions from (278.15 to 328.15) K*. J. Biophys. Chem., 2014, vol. 5, no 4, pp. 143-151. <https://doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
25. Starikov E.B., Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett., 2012, vol. 538, pp. 118-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
26. Ryde U. *A fundamental view of enthalpy-entropy compensation* // Med. Chem. Comm., 2014, vol. 5, no 9, pp. 1324-1336. <https://doi.org/10.1039/C4MD00057A>
27. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of ethanolanmonium cationes dissociation in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)