

УДК 661.746.5:544.362:544.623

Р. Є. Хома^{1,2*}, Т. С. Беньковська^{1,2}, Л. Т. Осадчий¹, Ю. В. Ішков²¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

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

КИСЛОТНО-ОСНОВНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ ЛИМОННА КИСЛОТА – ЦИТРАТ НАТРІЮ – ВОДА

Здійснено рН- та кондуктометричне дослідження протеолітичних рівноваг в системі $H_3Cit - Na_3Cit - H_2O$ при сумарному вмісті цитратних форм (лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат аніонів) 1,0 М в області температур 293 ÷ 313 К. Оцінено концентраційну та температурну поведінку питомої електропровідності. Розраховані іон-молекулярний склад та йонну силу досліджених розчинів. Проведено оцінку концентраційних та термодинамічних констант дисоціації лимонної кислоти за першим, другим та третім ступенем.

Ключові слова: цитратні буферні системи, іон-молекулярні рівноваги, константи дисоціації, питома електропровідність.

Лимонна кислота (H_3Cit) знаходить широке застосування як антиоксидант, консервант [1], антикоагулянт [2], антисептик [3]; допоміжна сполука для ліофілізації біофармацевтичних препаратів [4], у складі хемосорбентів для уловлювання основних газів (зокрема, NH_3) [5]. Цитрати (Cit) використовуються для стабілізації фармацевтичних препаратів (у складі буферних систем) [6], для уловлювання кислих газів (зокрема SO_2) [7]. Цитратні буферні системи є ефективними хемосорбентами-амфолітами для уловлювання кислих і основних газів [5]. Зазвичай концентрація Cit у водних розчинах хемосорбентів (або для їх приготування) складає $\geq 1,0$ М [5, 7]. Однак, в літературі відсутні дані про компонентний склад вказаних розчинів та константи іон-молекулярних взаємодій в них, які повинні зумовлювати їх хемосорбційну активність. У зв'язку з цим метою даної роботи було виявлення факторів, що впливають на іон-молекулярний склад та електрохімічні характеристики розчинів $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$, а також константи рівноважних процесів, що протікають у них в області 293–313 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували моногідрат лимонної кислоти, цитрат натрію (Na_3Cit) кваліфікації “ч.д.а.” без додаткового очищення. Методика приготування водних розчинів та проведення рН- і кондуктометричного дослідження детально описана в роботах [8, 9].

Для встановлення кислотно-основних та електрохімічних характеристик систем $HO_3C_3H_4(COOH)_3 - HO_3C_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ було проведено рН- та кондуктометричне дослідження водних розчинів із різним співвідношенням $H_3Cit: Na_3Cit$

($C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л; $C_{\text{Na}^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) через кожні п'ять градусів в температурному діапазоні $293 \div 313$ К (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно отриманим даним (рис. 1), рН досліджених розчинів при одному й тому ж співвідношенні $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ суттєво не залежить від температури, а концентраційні залежності рН і питомої електропровідності описуються рівняннями (1) та (2), відповідно, параметри яких наведено в табл. 1 і 2.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}) \quad (1)$$

$$\kappa = A_i + B_i \cdot C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \quad (2)$$

де $v_{\text{H}_3\text{Cit}}$ та $v_{\text{Na}_3\text{Cit}}$ – кількості лимонної кислоти та цитрату натрію, що були внесені в водні розчини.

Перші концентраційні діапазони (табл. 1, 2), при яких спостерігається лінійність функціональних залежностей $\text{pH} = f(\lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}))$ та $\kappa = f(C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}})$ відповідають $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ буферній системі; другі – $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ та $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$; треті – $\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ (де H_3Cit , H_2Cit^- , HCit^{2-} та Cit^{3-} – лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат іони, відповідно). Потрібно відмітити наступні температурні залежності коефіцієнтів A_i та B_i в рівняннях (1) та (2):

$$A_1 = 1,7247 + 268,5/T; \quad R^2 = 0,9984 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,30); \quad (3)$$

$$A_1 = 3,0327 + 275,2/T; \quad R^2 = 0,9774 \quad (0,30 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00); \quad (4)$$

$$A_2 = 1,9670 - 468,2/T; \quad R^2 = 0,9740 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,06); \quad (5)$$

$$A_2 = 1,5326 - 380,98/T; \quad R^2 = 0,9773 \quad (0,06 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00). \quad (6)$$

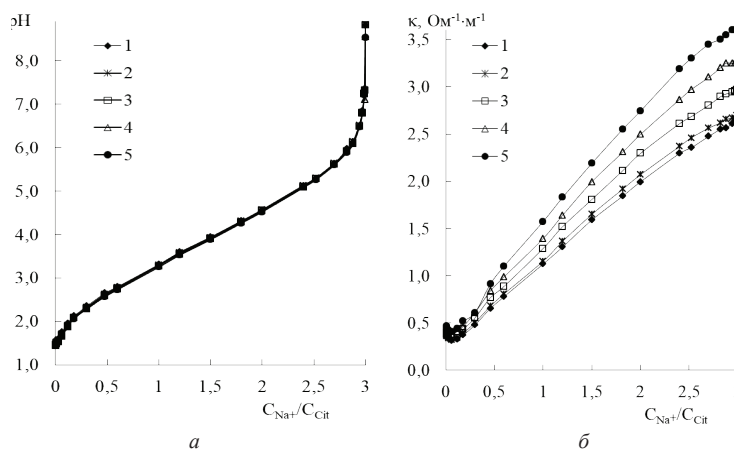


Рис. 1. Криві залежностей рН (а) та питомої електропровідності (б) від співвідношення $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1. pH (a) and specific electrical conductivity (b) dependences curves on the $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ ratio of the system $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$.
 $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. T, K: 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

На основі експериментальних даних (рис. 1), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (7) – (10), матеріальний баланс за цитратами (11) і принцип електронейтральності (12), розраховано іон-молекулярний склад системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ в області 293–313 К (наприклад, рис. 2), подібно [7, 8].

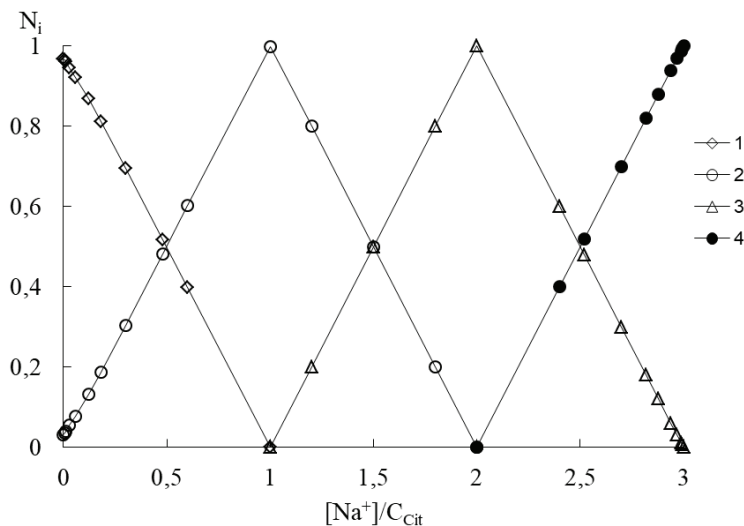


Рис. 2. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $[\text{Na}^+]/\text{C}_{\text{Cit}}$ при 293 К. $\text{C}_{\text{Cit}} = 1,0$ М. N_i – мольна частка.

Fig. 2. Ratio of various forms of components in the $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system as a function of $[\text{Na}^+]/\text{C}_{\text{Cit}}$ at 293 K. $\text{C}_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – molar fraction.

$$\text{N}_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{\text{C}_{\text{Cit}}}; \text{N}_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{\text{C}_{\text{Cit}}}; \text{N}_3 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{\text{C}_{\text{Cit}}}; \text{N}_4 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{\text{C}_{\text{Cit}}}.$$

$$\begin{aligned} \text{C}_{\text{Cit}} = & [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ & + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \end{aligned} \quad (11)$$

Таблиця 1

Значення параметрів у рівнянні (1) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{crit} = 1,0 M$)

Table 1

Parameters values in the equation (1) (R^2 – approximation probability coefficient; $C_{crit} = 1,0 M$)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 0,30$			$0,30 \leq C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 2,00$			$2,00 \leq C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 3,00$					
	A_i	B_i	R^2	рН	A_i	B_i	R^2	рН	A_i	B_i	R^2	рН
293	2,6414	-0,4549	0,8748	1,54±2,35	3,9688	-1,8329	0,9943	2,35±5,12	4,5387	-1,1130	0,9866	5,12±7,36
298	2,6257	-0,4679	0,8841	1,48±2,32	3,9622	-1,8570	0,9943	2,32±5,13	4,5800	-1,0894	0,9854	5,13±7,33
303	2,6110	-0,4718	0,8890	1,45±2,30	3,9387	-1,8564	0,9942	2,30±5,10	4,5506	-1,0941	0,9864	5,10±7,32
308	2,5950	-0,4732	0,8768	1,44±2,28	3,9270	-1,8591	0,9951	2,28±5,08	4,4468	-1,1804	0,9961	5,08±7,63
313	2,5836	-0,4635	0,8630	1,47±2,29	3,9113	-1,8522	0,9934	2,29±5,08	4,5340	-1,0896	0,9860	5,08±7,29

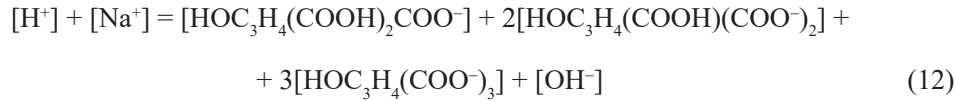
Таблиця 2

Значення параметрів у рівнянні (2) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{crit} = 1,0 M$)

Table 2

Parameters values in the equation (2) (R^2 – approximation probability coefficient; $C_{crit} = 1,0 M$)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 0,06$			$0,06 < C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 2,00$			$2,00 < C_{Na^+}/C_{Cl^-} \leq 3,00$					
	A_i	B_i	R^2	κ, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	A_i	B_i	R^2	κ, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	A_i	B_i	R^2	κ, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
293	0,3763	-1,1273	0,8696	0,32±0,39	0,2349	0,8801	0,9988	0,32±2,30	0,8840	0,5870	0,9975	2,30±2,64
298	0,3915	-1,2270	0,8834	0,33±0,41	0,2471	0,9104	0,9984	0,33±2,37	1,1468	0,5128	0,9538	2,37±2,70
303	0,4132	-1,0736	0,8199	0,35±0,43	0,2782	1,0073	0,9976	0,35±2,61	1,1926	0,5946	0,9828	2,61±2,99
308	0,4471	-1,2091	0,8983	0,38±0,46	0,3005	1,1044	0,9979	0,38±2,87	1,1475	0,7164	0,9706	2,87±3,30
313	0,4765	-1,2270	0,8834	0,31±0,49	0,3120	1,2248	0,9985	0,41±3,20	1,5974	0,6752	0,9876	3,20±3,60



Шляхом зіставлення експериментальних даних (рис. 1а) та результатів розрахунку іон-молекулярного складу дослідженої системи виявлено концентраційні залежності (13) – (15), параметри яких наведено в табл. 3.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]} \text{ при } 0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,00 \quad (13)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]} \text{ при } 1,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00 \quad (14)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} \text{ при } 2,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 3,00 \quad (15)$$

Причому, коефіцієнти A_i у вказаних вище рівняннях (табл. 3) в залежності від температури відрізняються в третій значущій цифрі, а B_i – у другій, що зумовлює відмічене вище.

Таблиця 3

Значення параметрів у рівняннях (13)–(15)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Table 3

Parameters values in the equations (13)–(15)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{Cit}} = 1.0 \text{ M}$)

T, K	Рівняння (13)			Рівняння (14)			Рівняння (15)		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	2,6603	0,8529	0,9996	3,9531	0,5982	0,9990	5,2508	1,0444	0,9932
298	2,6387	0,8748	0,9991	3,9398	0,6065	0,9994	5,2740	1,0279	0,9936
303	2,6159	0,8766	0,9993	3,9198	0,6066	0,9994	5,2491	1,0293	0,9993
308	2,6003	0,8908	0,9977	3,9064	0,6149	0,9998	5,2413	1,0281	0,9993
313	2,5939	0,8815	0,9984	3,8864	0,6149	0,9998	5,2292	1,0260	0,9992

Використовуючи отримані дані щодо іон-молекулярного складу дослідженої системи, була розрахована йонна сила розчинів (наприклад, рис. 3), яка визначається виразом (16):

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2). \quad (16)$$

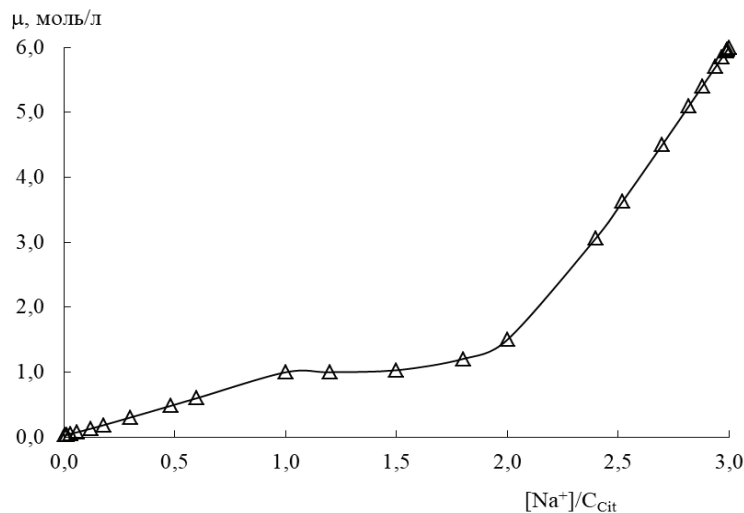


Рис. 3. Концентраційна залежність іонної сили системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$.

Fig. 3. Ionic strength concentration dependence of the $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 293 K. $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$.

Внаслідок відміченої вище багатокомпонентності йон-молекулярного складу досліджених розчинів, концентраційні залежності йонної сили мають складний характер. Залежності значень μ від співвідношення $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ (на проміжках $0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$ та $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$) мають пряmlinійні характери і описуються рівнянням виду (17), параметри якого наведені у табл. 4.

$$\mu = A_i + B_i \cdot [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \quad (17)$$

У концентраційному діапазоні $1,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 2,0$ значення μ ($1,15 \pm 0,27$ моль/л) слабо залежать від вказаного співвідношення та практично не залежать від температури.

Температурна залежність коефіцієнтів A_{17} (при $293 \div 308 \text{ K}$; $0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$) описується рівнянням (18); взаємозв'язок між A_{17} та B_{17} – рівнянням (19).

$$A_{17} = 0,8200 + 43,616/T; \quad R^2 = 0,9687 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (18)$$

$$B_{17} = 1,0012 - 1,4441 \cdot A_{17}; \quad R^2 = 0,9996 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (19)$$

В області $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$ значення коефіцієнтів A_{17} та B_{17} практично не залежать від температури (табл. 4).

Таблиця 4

Значення параметрів у рівнянні (17)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Table 4

Parameters values in the equation (17)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

T, K	$0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$			$2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	0,0221	0,9693	0,9995	-7,869	4,608	0,997
298	0,0244	0,9659	0,9993	-7,869	4,608	0,997
303	0,0261	0,9634	0,9992	-7,869	4,608	0,997
308	0,0271	0,9621	0,9992	-7,869	4,608	0,997
313	0,0266	0,9628	0,9992	-7,869	4,608	0,997

Розраховані концентраційні константи ступінчатої дисоціації H_3Cit :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]}; \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}; \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]}. \quad (21)$$

Згідно отриманим даним, концентраційну залежність pK_1 від іонної сили для дослідженої системи можна представити у вигляді рівняння (22), параметри якого наведені у табл. 5.

$$pK_1 = A_i + B_i \cdot \mu \quad (22)$$

Слід зазначити, що параметри A_i рівнянь (13) та (22) близькі за значеннями при одних і тих же температурах (табл. 3, 5); коефіцієнт A_{22} є від'ємним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи K_{17} , A_{14} та A_{15} чисельно дорівнюють pK_2 та pK_3 , відповідно.

Розраховані чисельні значення $\Delta G^1_{298} = 15,91 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^1_{298} = 16,3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^1_{298} = 1,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta G^2_{298} = 22,47 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^2_{298} = 13,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^2_{298} = -30,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta G^3_{298} = 30,11 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^3_{298} = 3,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^3_{298} = -88,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

Із всього масиву експериментальних даних щодо чисельних характеристик дисоціації H_3Cit у водних розчинах, узагальнених в огляді [10] та монографії [1], отримані значення вищевказаних концентраційних та термодинамічних констант

дисоціації H_3Cit (табл. 5) добре узгоджуються із літературними даними щодо дисоціації H_3Cit у 0,9 М CsCl та RbCl. Необхідно відмітити, що в даній роботі фонові електроліти не використовувались для створення іонної сили; дослідження проводились системи $HO_3H_4(COOH)_3 - HO_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л).

Таблиця 5

Значення параметрів у рівнянні (22)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{Cit} = 1,0$ М)

Table 5

Parameters values in the equation (22)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{Cit} = 1,0$ М)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 0,30$			$pK_2 \pm \Delta pK_2$	$pK_3 \pm \Delta pK_3$
	A_{22}	B_{22}	R^2		
293	2,8395	-0,3638	0,9623	$3,95 \pm 0,07$	$5,27 \pm 0,04$
298	2,7906	-0,3084	0,9409	$3,94 \pm 0,06$	$5,28 \pm 0,04$
303	2,7655	-0,3045	0,9604	$3,92 \pm 0,06$	$5,25 \pm 0,04$
308	2,7346	-0,2773	0,9266	$3,91 \pm 0,06$	$5,22 \pm 0,09$
313	2,7399	-0,3021	0,9866	$3,89 \pm 0,07$	$5,23 \pm 0,04$

Отримані дані щодо кислотно-основних та електрохімічних характеристик розчинів $HO_3H_4(COOH)_3 - HO_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) рекомендується використовувати в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях, а також при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих (SO_2) або/і основних (NH_3) газів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Apelblat A.* Citric acid. Springer.– 2014, 357 p.
2. *Peng B., Lu J., Guo H., Liu J., Li A.* Regional citrate anticoagulation for replacement therapy in patients with liver failure: A systematic review and meta-analysis. // *Frontiers Nutrition.*– 2023. –Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1031796>
3. *Бублій Т.Д., Ганчо О.В., Костиренко О.П.* Антисептичні властивості цитратного буферу // Актуальні проблеми сучасної медицини. Вісник Української медичної стоматологічної академії.– 2021. – Т. 21, № 1. – С. 85–88.
4. *Susrisweta B., Vesely L., Štusek R., Hauptmann A., Loerting T., Heger D.* Investigating freezing-induced acidity changes in citrate buffers // *Int. J. Pharm.*– 2023. – Vol. 643. – An 123211. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123211>
5. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Книш І.М.* Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
6. *Ahmad I., Sheraz M.A., Ahmed S., Kazi S.H., Mirza T., Aminuddin M.* Stabilizing effect of citrate buffer on the photolysis of riboflavin in aqueous solution // *Results in Pharma Sciences.*– 2011. – Vol. 1, N1. – P. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.rinphs.2011.06.002>
7. *Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J.G.* Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution // *Chem. Eng. Process.*– 2005. – Vol. 44, N9. – P. 1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.02.001>

8. Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Беньковська Т.І. Буферні системи на основі таурину // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 1. – С. 48–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146)
9. Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Беньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Рой О.Л. Буферні системи на основі амінометансульфонату та N-алкіламінометансульфонатів моноетаноламонію // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 2. – С. 22–31. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)
10. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R. M. Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers // J. Phys. Chem. Ref. Data.– 2002. – Vol. 31, N2. – P. 231–370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>

Стаття надійшла до редакції 28.07.2023

R. E. Khoma^{1,2*}, T. S. Bienkovska^{1,2}, L. T. Osadchiy¹, Yu. V. Ishkov²

¹Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

²Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

CITRIC ACID – SODIUM CITRATE – WATER SOLUTIONS ACID-BASE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR

The protolytic equilibria in the system citric acid (H_3Cit) – sodium citrate (Na_3Cit) – water at a total content of citrates forms (citric acid, dihydrocitrate (H_2Cit^-), hydrocitrate (HCit^{2-}) and citrate (Cit^{3-}) anions) 1.0 mol/l have been studied by pH- and conductometric methods in the temperature range 293 ÷ 313 K. The first concentration ranges at which $\text{pH} - \lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}})$ and $\kappa - C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ functions are linear correspond to the $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ buffer system; the second ones – to $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ and $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$; the third ones to $-\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ buffer system. The investigated solutions ion-molecular composition and ionic strength (μ , mol/l) have been calculated using the mathematical model taking into account the law of mass action, material balance for citrates and electrical neutrality principle. The ionic strength concentration dependences have a complex character due to the ion-molecular composition multicomponent nature for the studied solutions. The ionic strength values are directly proportional to the ratio $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ in the concentration intervals $0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1.0$ and $2.0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3.0$. In the concentration range $1.0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 2.0$, the values of $\mu = 1.15 \pm 0.27$ mol/l) weakly depend on the $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ ratio and practically do not depend on temperature. Citric acid concentration and thermodynamic constants for the first, second, and third dissociation stages have been determined. The obtained data on the acid-base and electrochemical characteristics of the solutions $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cit}} = 1.0$ mol/l; $C_{\text{Na}^+} = 0 \div 1.0$ mol/l) can be used in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, and the acidity data of the solutions studied can simulate chemisorption of acidic (SO_2) and/or basic (NH_3) gases.

Keywords: citric buffers systems, ion-molecular equilibria, dissociation constants, specific electrical conductivity.

REFERENCES

1. Apelblat A. *Citric acid*. Springer. 2014, 357 p.
2. Peng B., Lu J., Guo H., Liu J., Li A. *Regional citrate anticoagulation for replacement therapy in patients with liver failure: A systematic review and meta-analysis*. *Frontiers Nutrition*. 2023. Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1031796>
3. Bublik T.D., Gancho O.V., Kostirenko A.P. *Antiseptic properties of citrate buffer*. *Actual Problems of the Modern Medicine: Bulletin of Ukrainian Medical Stomatological Academy*. 2021, vol. 21, no 1, pp. 85–88. (in Ukrainian)
4. Susrisweta B., Veselý L., Štůsek R., Hauptmann A., Loerting T., Heger D. *Investigating freezing-induced acidity changes in citrate buffers*. *Int. J. Pharm.* 2023, vol. 643, an 123211. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123211>
5. Ennan A. A.-A., Khoma R. E., Dlubovskii R. M., Zukharenko Yu.S., Bienkovska T. S., Knysh I. M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol. 27, no 1, pp. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297) (in Ukrainian)
6. Ahmad I., Sheraz M.A., Ahmed S., Kazi S.H., Mirza T., Aminuddin M. *Stabilizing effect of citrate buffer on the photolysis of riboflavin in aqueous solution*. *Results Pharma Sci.*, 2011, vol. 1, no 1, pp. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.rinphs.2011.06.002>
7. Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J.G. *Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution*. *Chem. Eng. Process.*, 2005, vol. 44, no 9, pp. 1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.02.001>
8. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Bienkovska T.S. *Buffer solutions based on taurine*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 1, pp. 48–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146) (in Ukrainian)
9. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Osadchii L.T., Roy E.L. *Buffer systems based on aminometanesulphonate and monoethanolammonium N-alkylaminomethanesulphonates*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 2, pp. 22–31. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816) (in Ukrainian)
10. 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>